

Université de Montréal

**GREFFAGE IRRÉVERSIBLE DE
POLYÉLECTROLYTES SUR DES SUBSTRATS DE
SILICE ET DE MICA ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
DE SURFACE ET DE GONFLEMENT**

par

Vivian C Machado Romero

Faculté de pharmacie

Mémoire présenté à la Faculté de pharmacie
en vue de l'obtention du grade de maître
en sciences pharmaceutiques
option technologie pharmaceutique

Décembre, 2014

© Vivian Machado, 2014

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

**GREFFAGE IRRÉVERSIBLE DE
POLYÉLECTROLYTES SUR DES SUBSTRATS DE
SILICE ET DE MICA ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
DE SURFACE ET DE GONFLEMENT**

Présenté par
Vivian C Machado Romero

A été évalué par un jury composé par des personnes suivantes:

Prof. Valérie Gaëlle Roullin, Présidente, Rapporteur
Prof. Suzanne Giasson, Directrice de recherche
Prof. Xavier Banquy, Membre du jury

Résumé

Le protocole pour le greffage irréversible du copolymère amphiphile polystyrène-b-poly (acrylate de sodium) PS-b-PANa, sur un substrat de mica et de silice hydrophobe a été développé, en utilisant la méthode de greffage à partir de solution. Les propriétés de surface du bloc chargé ont été évaluées. L'effet de la force ionique sur le gonflement des chaînes a été investigué par ellipsométrie. Les forces d'interaction entre les surfaces recouvertes du copolymère ont été évaluées par la technique SFA. Les profils de force ont démontré être stables et nettement répulsifs en compression et décompression, montrant l'irréversibilité du greffage. Les forces de frottement entre les brosses de PANa sont élevées, mais aucune évidence d'endommagement de la surface n'a été observée.

La comparaison entre le comportement à la surface des chaînes de l'acide polyacrylique PAA et celles du PANa, obtenues par deux méthodes de greffage différentes, est également investiguée.

Mots-clés : Surfaces intelligentes, Propriétés de surface, Greffage irréversible, Copolymère amphiphile, PS-b-PANa, PS-b-PAA, Force ionique, Gonflement, SFA, Frottement.

Abstract

A protocol for irreversibly grafting of amphiphilic copolymer polystyrene-b-poly (sodium acrylate) PS-b-PANa onto hydrophobized mica and silica was developed, using the grafting to approach. Surface properties of charge block were evaluated. The swelling of chains and force ionic effect were studied by ellipsometry. The interaction forces and frictional forces were evaluated by SFA technique. Forces profiles were stable and clearly repulsive in loading and receding, indicating an irreversible grafting. High friction forces onto PANa brushes were determinate without evidence of damage at the surface.

The comparison between solution behavior of polyacrylic acid, PAA and PANa brushes, obtained via different grafting methods, was equally investigated.

Keywords: Smart surfaces, Surface properties, irreversible grafted, Amphiphilic copolymer, PS-b-PANa, PS-b-PAA, ionic strength, swelling, SFA, friction.

Table des matières

CHAPITRE 1	20
Introduction.....	20
1.1 Développement des surfaces intelligentes	20
1.2 Le copolymère amphiphile	25
1.3 Comportement de broches de polyélectrolytes.....	26
1.4 Comportement tribologique des polymères greffés.....	30
1.5 Le contexte du projet	33
1.6 Objectifs.....	35
1.7 Description de la structure du mémoire	36
1.8 Références	37
CHAPITRE 2	41
Méthodologie	41
2.1 Substrats utilisés pour le greffage des polymères et leur activation	41
2.1.1 Le mica.....	41
2.1.2 La silice	43
2.2 Préparation des solutions de greffage	44
2.2.1 Solution de polystyrène.....	44
2.2.2 Solution du copolymère amphiphile : poly (styrène b-acrylate de sodium) PS-b-PANa	45
2.3 Greffage sur les substrats	45
2.3.1 Hydrophobisation des substrats : greffage du polystyrène (PS) sur le mica et la silice	46
2.3.2 Greffage du copolymère amphiphile PS-b-PANa.....	46
2.4 Caractérisation des surfaces	48
2.4.1 La mesure de l'angle de contact.....	48
2.4.2 La microscopie à force atomique (AFM).....	50
2.4.3 L'ellipsométrie.....	51
2.4.4 L'absorption atomique	52

2.4.5	L'appareil de mesure de forces de surface (SFA).....	53
2.4.5.1	Préparation de surfaces	53
2.4.5.2	Mesure de la distance de séparation (D)	54
2.4.5.3	Mesure de la force normale d'interaction	57
2.4.5.4	Mesure du frottement.....	58
2.5	Références.....	60
CHAPITRE 3		64
Résultats et discussion		64
3.1	Caractérisation des substrats et greffage de polystyrène (PS)	64
3.2	Stabilité sur la monocouche hydrophobe du PS	69
3.3	Greffage du copolymère poly (styrène - b - acrylate de sodium) PS-b-PANa	70
3.3.1	Solubilisation du copolymère PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉	71
3.3.2	Greffage du copolymère et caractérisation des substrats.....	73
3.4	Analyse par ellipsométrie: effet de la force ionique sur l'épaisseur de chaînes du copolymère PS-b-PANa/PS greffé sur la silice.	80
3.4.1	Analyse du gonflement du copolymère PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ /PS	80
3.4.2	Analyse du gonflement du copolymère PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ /PS.....	83
3.5	Analyse SFA: Mesure de forces en fonction de la distance de séparation	92
3.5.1	Profils de forces en fonction de la distance de séparation : copolymère PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ /PS dans l'eau.....	93
3.5.1	Profils de forces en fonction de la distance de séparation : effet de la force ionique... sur le copolymère PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ /PS	94
3.5.3	Profils de forces en fonction de la distance de séparation : copolymère PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ /PS dans l'eau.....	96
3.5.4	Profils des forces en fonction de la distance de séparation : effet de la force ionique sur le copolymère PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆	98
3.6	Mesure de la force de frottement	101
3.7	Références	105
CHAPITRE 4		108
Organophosphonic acids as viable linkers for the covalent attachment of polyelectrolyte brushes on silica and mica surfaces.....		109

4.1 Abstract.....	110
4.2 Introduction.....	110
4.3 Experimental section	112
4.3.1 Materials and chemicals	112
4.3.2 5 Synthesis.....	112
4.3.3 Substrate preparation and initiator immobilization	114
4.3.4 5 Recycling.....	115
4.3.5 Synthesis of conventional ATRP initiator and its grafting to silica	115
4.3.6 Synthesis of polyacrylic acid (PAA) and poly(3-sulfopropyl methacrylate) (PSPMAA) brushes via ATRP from initiator-functionalized silica and mica surface	116
4.3.7 PAA degrafting/swelling studies.....	116
4.3.8 Surface characterization	117
4.4 Results and discussion	119
4.4.1 Initiator grafting to silica and mica.....	119
4.4.2 ATRP of immobilized organophosphonic acid initiator.....	124
4.4.3 Hydrolytic stability of PAA brushes grafted from a silica immobilized 5 and 6	127
4.4.4 Surface forces characterization	130
4.5 Conclusions.....	134
4.6 Acknowledgements	135
4.7 Supporting information.....	136
4.8 References.....	148
CHAPITRE 5	151
Conclusions et perspectives	151
5.1 Références.....	157

Liste des tableaux

Tableau 3.1 Caractérisation des substrats après le greffage du PS et du copolymère PS-b-PANa/PS	66
Tableau 3.2 Taille caractéristique des chaînes du polystyrène (PS) et du copolymère PS-b-PANa	68
Tableau 3.3 Test de solubilisation du copolymère PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉	72
Tableau 3.4 Concentration micellaire critique (CMC) du PS-b-PANa en milieu aqueux en fonction des unités de répétition (Tableau adapté de ¹²).....	73
Tableau 3.5 Conditions optimales de greffage du copolymère selon leur masse molaire.....	78
Tableau 3.6 Calcul de la densité de greffage et de l'aire occupée par molécule	86
Tableau 3.7 Taille caractéristique des chaînes du copolymère PS ₃₃ -b-PAA ₃₁₉	88
Tableau 3.8 Concentration de Na ⁺ déterminée par absorption atomique	91
Tableau 3.9 Distance (nm) de la portée des interactions entre deux surfaces recouvertes par PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ pour un force F/R $\approx 10^{-1}$ mN/m.	101
Table 4. 1. Thickness and contact angle of water on 5 -modified silica and polymer brushes	121
Table 4.S1. PAA layer roughness measured under different conditions. The size of analyzed area is 4x4um. Polymer grafting reaction was performed with 5	147

Liste des figures

- Figure 1.1.** Illustration de la conformation du polymère à la surface selon les points d'attachement entre la chaîne polymérique et le substrat: **A.** Conformation «greffée en bout de chaîne». **B.** Conformation «queue-train-boucle»..... 22
- Figure 1.2.** Illustration des deux types de greffage des polymères à la surface d'un substrat : **A.** La méthode de « *greffage sur* » : un groupe fonctionnel (●) en bout de chaîne s'attache préférentiellement à la surface. **B.** La méthode de « *greffage à partir de* » : un amorceur chimiquement greffé à la surface (▼) permet la polymérisation à partir de la surface. Dans les deux cas, la flèche indique la voie du greffage. 23
- Figure 1.3.** Illustration de la conformation adoptée par les chaînes polymériques en fonction de leur distance de séparation, lorsqu'elles sont attachées à la surface par une seule extrémité : 1. Conformation crêpe. 2. Conformation champignon. 3. Conformation brosse. Le changement de conformation des chaînes peut également être provoqué par des stimuli externes (i.e. force ionique du milieu, température, pression). 24
- Figure 1.4.** Schéma représentatif des deux principaux régimes de brosses des polyélectrolytes en absence de sel. La longueur Gouy-Champ (λ_{GC}) et la hauteur de la brosse (L) greffées sur un substrat sont identifiées. **A.** Régime osmotique : les contre-ions se retrouvent à l'intérieur de la brosse. **B.** Régime de Pincus, une grande quantité des contre-ions se retrouvent à l'extérieur de la brosse..... 27
- Figure 1.5.** Illustration de l'interpénétration mutuelle des chaînes entre deux brosses de polyélectrolytes. t est l'épaisseur de la zone d'interpénétration. 31
- Figure 2.1.** Illustration de l'activation de la surface du mica. Après l'activation via plasma Ar/H₂O, la surface est hautement active (Image reproduite avec permission).....42
- Figure 2.2.** Illustration du processus d'auto-adsorption à partir d'une solution du copolymère amphiphile. Le schéma suggère la structure adoptée pour les chaînes du copolymère pendant leur processus d'auto-adsorption à partir de la solution. **(a)** Distribution représentative des chaînes dans l'eau. **(b)** Interaction entre les blocs et la surface hydrophobe. **(c)** Représentation de la surface après le recuit du copolymère : les blocs du

PS sont fortement ancrés dans la couche hydrophobe greffée chimiquement sur le substrat. Les blocs hydrophiles de PANa restent libres à la surface.....	47
Figure 2.3. Illustration de l'appareil de l'angle de contact : Analyseur d'angle de contact dynamique FTA 2000 (First Ten Angstrom), utilisé en mode d'équilibre statique pour la caractérisation des surfaces avant et après chaque modification de la surface. Les mesures ont été faites avec l'eau milliQ et la détermination de l'angle (Θ) a été faite à l'aide du logiciel Fta 32.	49
Figure 2.4. Représentations schématiques de l'angle de contact. Une goutte de liquide déposée sur un substrat de différentes énergies de surface est ici représentée. A : mouillabilité élevée. B : mouillabilité partielle. C : non-mouillabilité partielle.....	50
Figure 2.5. Schéma représentatif du microscope à force atomique (AFM).....	51
Figure 2.6. Illustration de l'ellipsométrie.....	52
Figure 2.7. Illustration de l'appareil de mesure de forces de surface, SFA 2000 utilisé pour la mesure de la force en fonction de la distance de séparation et pour l'évaluation du frottement entre surfaces recouvertes pour le copolymère PS-b-PANa. Image reproduite avec permission. ⁵¹	55
Figure 2.8. Illustration du déplacement des surfaces SFA selon la force d'interaction.	57
Figure 3.1. Images AFM de la silice activée (a) et du mica fraîchement clivé (b) sans aucun greffage. Les mêmes substrats sont présentés après le greffage de polystyrène (PS) (c et d). La topographie de la monocouche de PS sur la silice avant (e) et après 30 h d'immersion dans l'eau (f) est également présentée. Les images AFM sont prises à l'air, en mode de contact intermittent.....	65
Figure 3.2. Image montrant la différence de hauteur entre la surface du mica masqué partiellement et la surface non couverte (Figure 3.2 A). La différence de hauteur correspond à l'épaisseur de la couche de PS greffée (Figure 3.2 B). Les images ont été obtenues à l'air, en mode de contact intermittent.	67
Figure 3.3. Images caractéristiques du démouillage de polystyrène à la surface. Images obtenues à l'air (2 μm x 2 μm), en mode de contact intermittent.....	68
Figure 3.4. Images de la topographie de surface des substrats préparés avec différents temps d'immersion (1a-1e). L'effet de l'augmentation du pH de la solution du greffage (2a et	

2b) et l'effet de la vitesse d'évaporation du solvant pour un temps d'immersion de 12 h sont présentés. Les images sont prises à l'air, en mode de contact intermittent.....	74
Figure 3.5. Topographie des échantillons du copolymère PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ /PS préparés sous différentes vitesse d'évaporation : Lente : la solution s'évapore sous une pression de 1 atm à 120 °C. Une fois l'évaporation complétée, le vide s'active pour le recuit des échantillons. Rapide : Évaporation à 0.8 atm à 120 °C. Solution du greffage avec 1 mM de NaCl (a et b) et sans ajout de NaCl (c et d). Images acquises à l'air, en mode de contact intermittent. Pour toutes les figures présentées, la rugosité est mesurée sur une échelle de 2 x 2 µm.	77
Figure 3.6. Images représentatives de la topographie des surfaces obtenue après le greffage du copolymère sur la couche de PS (B et C) et sur la silice activée (D et E). La topographie de la monocouche de PS (A) est présentée à titre comparatif. Images AFM prises à l'air, en mode de contact intermittent.	79
Figure 3.7. Effet de la force ionique sur les chaînes de PANa ₁₅₉ /PS greffées à partir d'une solution de greffage avec 1 mM de NaCl (carré) et en absence de sel (cercle). Le gonflement est illustré comme le rapport (R) entre l'épaisseur mesurée en solution (L _s) et l'épaisseur à sec (L _d) avant l'immersion.....	81
Figure 3.8. Effet de la force ionique sur le gonflement du copolymère PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ . La variation de l'épaisseur, pour les différentes solutions en sel monovalent, NaCl (carré) et divalent, CaCl ₂ (cercle), est représentée par le rapport (R) entre l'épaisseur mesurée dans chaque solution (L _s) et l'épaisseur à sec (L _d).	83
Figure 3.9. Évaluation de la topographie des échantillons du copolymère PS-b-PANa ₁₅₉ /PS et PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ /PS dans différentes solutions de sel. La rugosité est mesurée sur une surface de 2 µm x 2 µm. Images prises à l'air, en mode de contact intermittent.	85
Figure 3.10. Évaluation du comportement des chaînes de PAA en fonction du pH et de la force ionique. L'effet du pH a été évalué à partir d'une solution de KOH (noire), d'un tampon phosphate sans sel (bleu) et d'un tampon phosphate qui contient 10 mM de NaCl (vert). La valeur de pH 5.5 correspond à la mesure réalisée dans l'eau milliQ. La variation de l'épaisseur est représentée par le rapport (R) entre l'épaisseur mesurée dans chaque solution (L _s) et l'épaisseur à sec (L _d).	88

- Figure 3.11.** Évaluation de la topographie de surface d'un substrat modifié par le greffage du copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉/PS. **A.** Topographie de surface initiale, avant l'exposition aux différentes solutions modificatrices de pH. **B.** Topographie après l'exposition aux différentes solutions. Images prises à l'air, en mode de contact intermittent. 90
- Figure 3.12.** **A.** Force d'interaction en fonction de la distance de séparation (en milieu aqueux) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS. Les échantillons (trois paires de surfaces) sont préparés en absence de sel ajouté. En rouge, la surface # 1 (un contact, trois compressions), en bleu, la surface # 2 (huit contacts différents, représentés par différentes tonalités) et en jaune, la surface # 3 (six contacts différents représentés par différentes tonalités). **B.** Profils représentatifs, en compression et décompression..... 94
- Figure 3.13.** **A.** Force d'interaction en fonction de la distance de séparation entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS préparées en présence de sel ajouté (NaCl 1 mM). Les forces d'interaction sont mesurées pour trois solutions: dans l'eau milliQ (bleu), dans NaCl 1 mM (rose) et NaCl 10 mM (vert), sur le même contact : Première compression (●), deuxième compression (■) et troisième compression (▲). **B.** Profils représentatifs, en compression et décompression. 95
- Figure 3.14.** **A.** Force d'interaction en fonction de la distance de séparation (en milieu aqueux) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS préparées en absence de sel ajouté. En vert, la surface # 1 (trois contacts différents, représentés par différentes tonalités) et en bleu, la surface # 2 (trois contacts différents, représentés par différentes tonalités). **B.** Profils représentatifs, en compression et décompression..... 97
- Figure 3.15.** **A.** Force d'interaction en fonction de la distance de séparation entre deux surfaces recouvertes du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉/PS (échantillon # 1). Mesures prises dans l'eau milliQ (bleu), dans NaCl 1 mM (vert) et dans CaCl₂ 10 mM (rouge). (●) pour la première compression, (■) pour la deuxième compression et (▲) pour la troisième compression. **B.** Profils représentatifs, en compression et décompression. 99
- Figure 3.16.** **A.** Force d'interaction en fonction de la distance de séparation entre deux surfaces recouvertes du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS (échantillon # 2). Mesures prises dans l'eau milliQ (bleu), dans NaCl 10 mM (vert) et dans NaCl 100 mM (gris). (●) pour la première

compression, (■) pour la deuxième compression et (▲) pour la troisième compression. B.	
Profils représentatifs, en compression et décompression.	100
Figure 3.17. Méthode de cisaillement réciproque. Trace représentative du cisaillement en fonction du temps. Les deux directions du déplacement de la surface supérieure sont identifiées: 1 déplacement direct (+Y) et 2 déplacement inverse (-Y).	102
Figure 3.18. Force de frottement (F_k) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ /PS en fonction de la force normale F_N . Mesures prises dans l'eau sur trois contacts différents, représentés par les trois différents symboles.	103
Figure 3.19. Force de frottement (F_k) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ /PS en fonction de la force normale (F_N). Mesures prises dans l'eau milliQ (○), dans NaCl 10 mM (□), dans NaCl 100 mM (▲) et dans CaCl ₂ 10 mM (◇). Les différents symboles sont utilisés pour identifier les différents contacts.	104
Figure 4. 1. A) ATR-FTIR spectra of 5 as a powder (red line) and immobilized on silica (dark green line). The ATR-FTIR spectrum of bare silica was subtracted from the spectrum of the immobilized 5 . B) Expanded region corresponding to the dashed line from (A).	122
Figure 4. 2. AFM images of native silica (A1 (0.5x0.5 um)) and native mica (B1 (2x2 um)), 5 -modified silica (A2 (0.5x0.5 um), A3 (1.75x1.75 um)), and 5 -modified mica (B2 (0.5x0.5 um), B3 (1.75x1.75 um)). AFM images (A2, A3, B2, B3) were obtained with SmartSPM (AIST-NT Inc, Novato) in the semicontact mode and Hi-Res C -14/Cr-Au probes (Mikromasch). All images were done in air.	123
Figure 4. 3. ATR FTIR spectra of PSPMAA (red) and PAA (blue) layers immobilized on silica (black) substrates. PAA and PSPMAA layer thickness	125
Figure 4. 4. AFM images (A1 (5x5um), A2 (2x2 um)) and surface topographical profile (A3) of PAA brushes grafted from 5 -functionalized silica. PAA film thickness=15 nm. AFM images (B1 (5x5um), B2 (2x2um)) and surface topographical profile (B3) of PSPMAA brushes grafted from PI-functionalized silica. PSPMAA film thickness=14 nm. All images were done in air.	126
Figure 4.5. Schematic representation of polymer brushes grafted from 6 (A) and 5 (B) immobilized on a silica substrate.	127

Figure 4.6. A) Variation of the PAA layer thickness grafted from initiator 6 at different pH without added salt. pH was increased from 7.5 to 10.0. Original dry PAA thickness=120 nm. B) Variation of PAA layer thickness prepared from immobilized 5 at different pH without (squares) and with added (triangles) NaCl. Original dry PAA thickness=20 nm. The sample was exposed to non-salty buffer solution with pH increased from 7.5 to 10.5. Sample was soaked in milliQ water for overnight and then exposed to buffer solutions with pH ranged from 7.5 to 10.5 with added salt. All thickness measurements were done in situ using AFM.	130
Figure 4.7. Normalized force profiles measured on approaching two opposing PAA brushes across (pink) water, (green) buffer solution pH 9.5 without salt and (gray) buffer solution pH 9.5 with salt. The shade areas represent the variability in the measured force profiles and the most representative profiles are illustrated. The PAA brushes were prepared on five mica pairs obtained from three independent experiments. (■) sample 1, (●) sample 2, (▲) sample 3 (◆) sample 4 and (+) sample 5.....	132
Figure 4.8. Friction force, F_s , as a function of the normal force, F_N , between two opposing PAA brushes measured in water (red symbols), buffer solution pH 9.5 without salt (green symbols) and buffer solution pH 9.5 with 10 mM salt (black symbols). Sample 1 (■), sample 2 (●), and sample 4 different spots (◆, ◇). All measurements were done at a sliding velocity of 1 $\mu\text{m/s}$. Inset: typical friction traces. t_1 and t_2 illustrate times where sliding direction was reversed.....	133
Figure 4.S1. Synthetic scheme for the preparation of phosphonic initiator (5).....	136
Figure 4.S2. ^1H NMR spectrum of 1 , 2 , 3 , 4 and 5 in chloroform.....	137
Figure 4.S3. ^{13}C NMR spectrum of 2 , 3 , 4 and 5 in chloroform.....	138
Figure 4.S4. Mass spectrum of 1	139
Figure 4.S5. Mass spectrum of 2	140
Figure 4.S6. Mass spectrum of 3	141
Figure 4.S7. Mass spectrum of 4	142
Figure 4.S8. Mass spectrum of 5	143
Figure 4.S9. High resolution mass spectrum of 5	144

Figure 4.S10. High resolution mass spectra of freshly synthesized 5 (B) after 5 recycling cycles.....	145
Figure 4.S11. Theoretically calculated length of 5 after energy minimization.....	145
Figure 4.S12. PAA (A) and PSPMAA (B) brushes on silica. Polymer grafting reaction was performed with the conventional (siloxane) initiator. Thickness of PAA layer = 120 nm and PSPMA layer =156 nm.	146
Figure 4.S13. Degrafting studies of PAA brushes synthesized from 5 -modified silica wafer. Thickness of PAA layer in air = 20nm.	147
Scheme 4.1. Schematic representation of 5 coupling to silica or mica surfaces.....	120
Scheme 4.2. Synthetic scheme for the preparation of PAA and PSPMAA brushes from surface immobilized 5	124

Liste de sigles et abréviations

Symboles scientifiques

α	Degré d'ionisation
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ	Permittivité du solvant
λ_{GC}	Longueur de Gouy-Chapman
ν	Paramètre de volume exclu
σ	Densité de surface
b	Taille du monomère
C_H^+	Concentration des protons en solution
C_S	Concentration molaire en sel ajouté à la solution
L	Épaisseur de la couche greffée
e	Charge élémentaire
K_a	Constante de dissociation d'un acide
l_B	Longueur de Bjerrum
L	Hauteur à l'équilibre d'une brosse de polymère
L_C	Longueur d'étirement maximale d'une chaîne
M_n	Masse molaire moyenne en nombre d'un polymère
N	Nombre d'unités de répétition d'une chaîne polymérique
N_A	Nombre d'Avogadro
pH	Potentiel hydrogène
R_g	Rayon de giration
s	Distance de séparation entre deux points d'ancrage
T	Température
TOC	Carbone Organique Total
ppm	Partie par million
ppb	Partie par milliard

Produits chimiques

PAA	Acide polyacrylique
PANa	Polyacrylate de sodium
PS	Polystyrène

Techniques de caractérisation

AFM	Microscopie à force atomique
AC	Angle de contact
AT	Absorption atomique
SFA	Appareil de mesure de forces de surface (Surface Forces Apparatus)

*Víctor O. Martínez Cuesta à toi mon amour.
C'est notre rêve qui devient une réalité. À notre
amour éternel car la limite c'est le ciel.*

Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à ma Directrice de recherche, Madame Suzanne Giasson. Elle m'a ouvert les portes de son groupe et m'a donné l'opportunité d'apprendre et de découvrir un nouveau monde: celui des propriétés de surface. Je souhaite la remercier pour le partage de ses connaissances, pour sa patience, pour ses corrections et pour le soutien dans les moments difficiles.

Je prends quelques lignes pour exprimer également ma reconnaissance aux membres du groupe, plus particulièrement, à Lucie Giraud et Olga Borozenko pour leur complicité, avec qui j'ai partagé de très bons moments et des belles discussions scientifiques.

Il me faut aussi citer de nombreuses personnes qui ont fortement contribué à la réalisation de ce projet. Je tiens ainsi à remercier Benoît Liberelle qui m'a donné le soutien scientifique dans la démarche de mon projet. Ma gratitude s'adresse aussi à Patricia Moraille pour son aide inestimable dans les expériences en AFM et en ellipsométrie, elle s'adresse aussi aux techniciens de l'atelier mécanique, particulièrement à Jean-François Myre et Yves Teasdale, pour leur temps et leur soutien. Mes remerciements vont de plus à Marie-Claude Turmel, du Département de géographie de l'Université de Montréal, pour les analyses d'absorption atomique et au professeure Françoise Winnik pour m'avoir permis les mesures avec le tensiomètre.

J'adresse mes remerciements à la Faculté de pharmacie de l'Université de Montréal pour l'octroi de ma bourse de recrutement. Ma reconnaissance, s'adresse à l'axe de formulation de la Faculté de pharmacie pour nos rencontres scientifiques multiples, qui ont contribué à ma croissance professionnelle.

Le plus grand des remerciements à Dieu pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre et de concrétiser un rêve. Merci à mes parents, mes frères et mes neveux pour leurs encouragements

malgré la distance qui nous sépare. À tous ceux et celles qui ont suivi le pas-à-pas de mon processus, un gros merci.

Il m'est très difficile d'exprimer ma reconnaissance à Víctor Martínez à qui est dédié ce mémoire. Merci pour ton amour inconditionnel, pour ta confiance et pour m'avoir donné le courage dont j'avais besoin. Mon amour, reçois de tout mon cœur, un gros merci pour ton soutien et pour ta complicité dans cette aventure. Sans toi, cette histoire n'aurait peut être pas été possible. Mission accomplie à ton immortalité!

CHAPITRE 1

Introduction

1.1 Développement des surfaces intelligentes

Les surfaces dites intelligentes sont des surfaces capables de répondre de façon réversible aux stimuli extérieurs.^{1,2} Une grande variété de stimuli de nature différente sont utilisés afin de faire réagir la surface d'intérêt. Parmi les plus classiques se retrouvent le pH, l'intensité lumineuse, la température et la force ionique.^{3,4} D'autres stimuli comme le champ magnétique,^{3,4} la sonication^{3,4}, les réactions enzymatiques^{3,4} ou les vapeurs de CO₂⁵ sont aussi l'objet d'études plus récentes. La spécificité des stimuli requiert des matériaux aussi sélectifs qui réagissent de façon spécifique à chaque stimulus. Les polymères, grâce à leurs propriétés physico-chimiques et à leur flexibilité, sont des macromolécules largement utilisées pour développer des surfaces intelligentes. Leur flexibilité leur donne la capacité de changer de conformation en fonction des conditions environnementales (stimuli).

Les matériaux intelligents trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés. Dans le domaine textile, les changements de conformation des chaînes polymériques sont utilisés pour développer des matériaux avec des propriétés auto-nettoyantes.⁶ L'application s'élargit aussi au domaine des systèmes microélectromécaniques formés par une série de dispositifs qui réagissent à des stimuli externes. Donc, la sélectivité (spécificité) et la sensibilité de réponse aux stimuli offerts par les polymères sont très importantes. Une réponse contrôlée à des stimuli extérieurs peut, par exemple, être utile pour la stabilisation de systèmes colloïdaux⁷ ou pour le contrôle de la libération de principes actifs^{3-5,8-10}. C'est le cas des polymères sensibles au changement de pH comme le poly (acide acrylique) PAA. Le PAA contient des groupes ionisables (l'acide carboxylique). En milieu aqueux, un changement de pH, amène un changement du degré d'ionisation. Les forces de répulsions électrostatiques générées par la présence de charges négatives conduisent au gonflement du réseau qui peut

être mis à profit pour la libération contrôlée d'agents actifs.¹¹ Les polymères thermosensibles, ayant une température critique inférieure de solubilité (LCST, proche de la température corporelle), sont d'un grand intérêt pour le domaine biomédical. C'est le cas du poly (N-isopropylacrylamide) PNIPAAm avec une LCST de 32 °C.^{3,12} En dessous de cette température, le PNIPAAm est hydrophile grâce aux interactions intermoléculaires favorables (liaisons H) entre les chaînes et l'eau. Par contre, lorsque la température est supérieure à 32 °C, les chaînes deviennent hydrophobes et collapsent.^{3,12,13}

L'adhésion entre surfaces peut aussi être contrôlée par l'action des polymères à la surface. Par exemple, le recouvrement de la surface des biomatériaux avec le polyéthylèneglycol (PEG) peut moduler favorablement l'adhésion non spécifique de protéines, minimisant la colonisation bactérienne et, par conséquent, le rejet des implants ou autres biomatériaux dans le corps humain.¹⁴⁻¹⁶

La surface des substrats modifiés à l'aide des polymères expérimente des changements dans leurs propriétés de surface, dont la mouillabilité, l'adhésion, la capacité de lubrification et la perméabilité entre autres. Ces changements des propriétés de surface dépendent de la conformation de leurs chaînes.¹⁷⁻²⁰ La conformation adoptée par les polymères aux surfaces dépend de la façon dont les chaînes sont attachées à la surface, de la masse moléculaire du polymère et de la densité de surface. Un grand nombre de changements de conformation peut être obtenu lorsque le polymère est greffé en bout de chaîne (**Figure 1.1A**) comparativement aux attachements boucle-queue-train (**Figure 1.1B**). Des chaînes d'un polymère immobilisées à la surface par un seul point d'ancrage ont un degré de liberté plus important que celles en conformation queue-train-boucle. De ce fait, l'utilisation du polymère greffé en bout de chaîne sera privilégiée pour le développement des surfaces intelligentes.

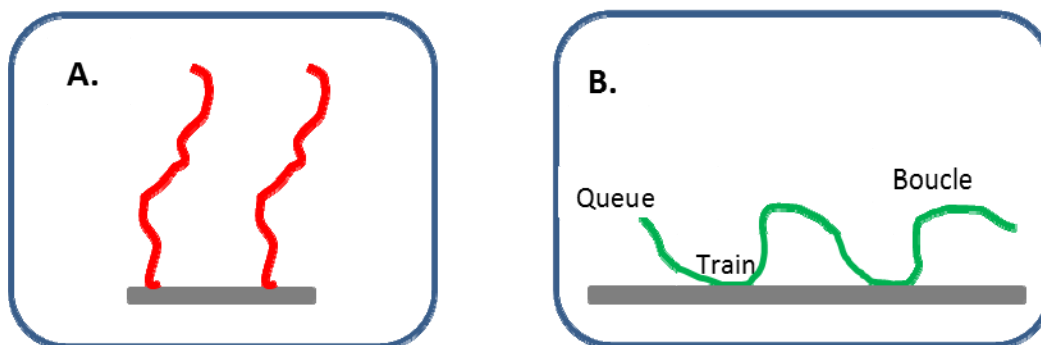


Figure 1.1. Illustration de la conformation du polymère à la surface selon les points d'attachement entre la chaîne polymérique et le substrat: **A.** Conformation «greffée en bout de chaîne». **B.** Conformation «queue-train-boucle».

Deux types de liaisons sont utilisés pour attacher un polymère à la surface d'un substrat : la liaison physique et la liaison chimique. La liaison physique fait intervenir des interactions moléculaires de types forces électrostatiques, hydrophobiques et van der Waals. Le greffage chimique fait, quant à lui, intervenir des liaisons covalentes formées entre des groupes fonctionnels d'un polymère et d'un substrat créant ainsi un lien irréversible pour donner plus de stabilité au greffage (**Figure 1.2**). Le greffage chimique se fait suivant deux méthodes: la méthode de «*greffage à partir de*» et la méthode de «*greffage sur*».^{21,22} La méthode de «*greffage à partir de*» est un greffage où le polymère est synthétisé directement à la surface, à partir d'un amorceur chimiquement greffé au substrat (**Figure 1.2.b**). Cette méthode offre comme principal avantage l'obtention de monocouches de polymères relativement denses. La méthode de «*greffage sur*» requiert la synthèse préalable du polymère avant son greffage à la surface (**Figure 1.2.a**). Dans cette dernière méthode, le greffage se fait généralement par auto-assemblage ou par adsorption à partir d'une solution. La caractérisation (masse molaire, polydispersité, etc.) s'effectue avant le greffage, ce qui est le principal avantage de cette méthode.^{21,22} Avec la méthode de «*greffage sur*» la densité de greffage à la surface peut cependant être limitée par des effets d'encombrement stérique des chaînes.^{21,23}

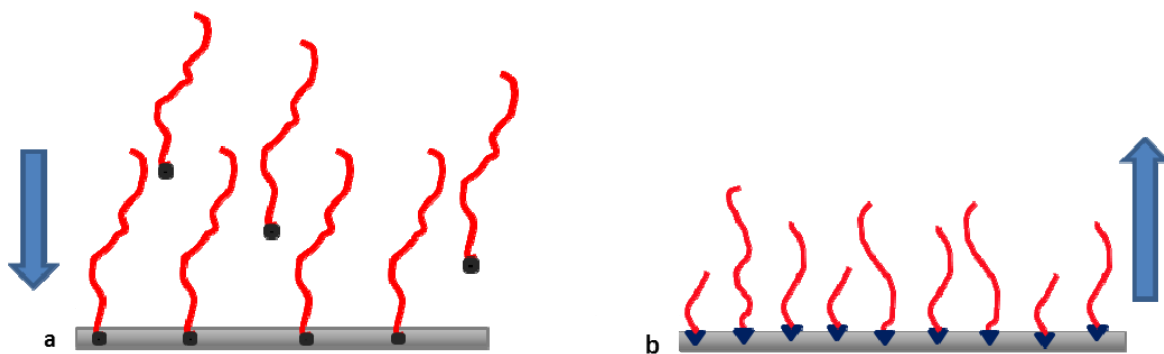


Figure 1.2. Illustration des deux types de greffage des polymères à la surface d'un substrat : **A.** La méthode de « *greffage sur* » : un groupe fonctionnel (●) en bout de chaîne s'attache préférentiellement à la surface. **B.** La méthode de « *greffage à partir de* » : un amorceur chimiquement greffé à la surface (▼) permet la polymérisation à partir de la surface. Dans les deux cas, la flèche indique la voie du greffage.

La densité de greffage « σ » est reliée à la distance entre les points d'attache « s » des chaînes à la surface, selon :

$$\sigma = \frac{1}{s^2} \quad 1.1$$

La densité de greffage « σ » peut être aussi calculée à partir de l'épaisseur à sec des chaînes greffées:²⁴

$$\sigma = \frac{L \rho N_A}{M_n} \quad 1.2$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, M_n est la masse moléculaire, ρ la densité du polymère en sec (g/cm^3) et L , l'épaisseur de la couche de polymère à sec.

Lorsque la distance « s » entre les points d'ancrage est plus petite que la taille caractéristique du polymère «*rayon de giration, R_g* » les chaînes adoptent une conformation étirée appelée «*conformation brosse*»^{15,25}

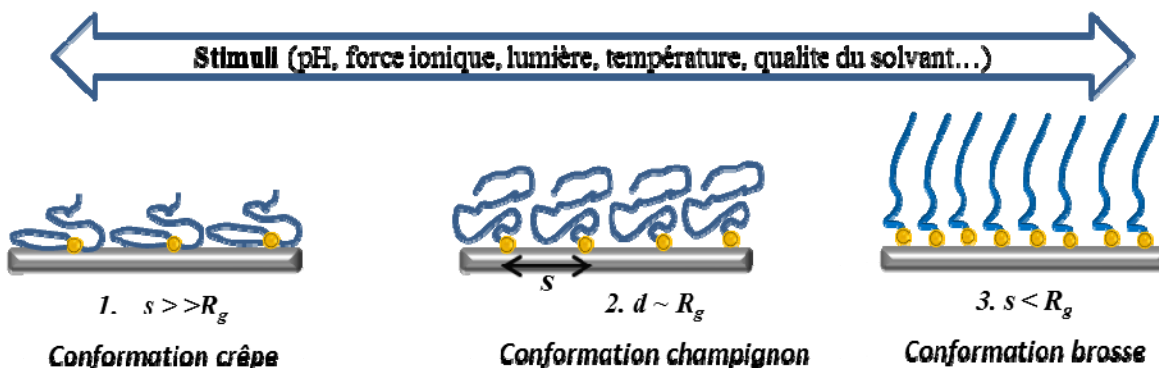


Figure 1.3. Illustration de la conformation adoptée par les chaînes polymériques en fonction de leur distance de séparation, lorsqu'elles sont attachées à la surface par une seule extrémité : 1. Conformation crêpe. 2. Conformation champignon. 3. Conformation brosse. Le changement de conformation des chaînes peut également être provoqué par des stimuli externes (i.e. force ionique du milieu, température, pression).

Des variations dans la conformation des chaînes du polymère peuvent survenir en réponse à des stimuli extérieurs (**Figure 1.3**). La réponse aux stimuli peut être réversible ou irréversible. Dans un changement réversible, le polymère revient à sa conformation initiale dès que le stimulus est retiré ou que la condition initiale est rétablie (exemple : gonflement/rétrécissement en fonction de la qualité du solvant). En revanche, une modification chimique produite par l'action du stimulus peut être irréversible, comme la dégradation d'un agent de réticulation sous l'effet de la lumière (exemple: groupes cinnamates).^{5,7} La réversibilité du changement de conformation est favorisée lorsque les chaînes du polymère sont immobilisées sur un substrat. Les changements possibles de conformation des chaînes greffées peuvent engendrer des variations importantes de l'épaisseur de la couche greffée. L'épaisseur minimale et maximale des chaînes est comprise entre l'épaisseur des chaînes collapsées et complètement étirées.

Lorsque les chaînes se replient sur elles-mêmes, formant une pelote statistique, les chaînes se retrouvent libres sans aucune interaction. La taille de cette pelote «*chaîne idéale*» correspond au rayon de giration R_g , qui est calculé en utilisant l'équation suivante²⁶ :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N b^2 \quad 1.2$$

où N est le nombre d'unités de répétition (ou degré de polymérisation) et b la taille de l'unité de répétition (ou monomère). En bon solvant, la taille du polymère s'estime à: ^{26,27}

$$R_{\text{gonfle}} = b N^{0.5} \quad 1.3$$

En mauvais solvant, la taille du polymère s'estime selon : ^{26,27}

$$R_{\text{collapse}} = b N^{0.3} \quad 1.4$$

La valeur maximale d'une chaîne complètement étirée est appelée «longueur de contour L_C » et correspond à: ²⁸

$$L_C \sim N b \quad 1.5$$

1.2 Le copolymère amphiphile

Un copolymère amphiphile en bloc de type A-b-B correspond au produit formé par la liaison covalente entre deux blocs de polymères A et B: l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Cette combinaison forme une nouvelle macromolécule ayant des propriétés physicochimiques différentes de celles de chaque bloc. L'intérêt des copolymères amphiphiles est leur capacité à agir comme des molécules de tensioactifs (où un bloc a une préférence pour la surface ou pour le solvant).

Le comportement des copolymères en bloc dépend de leur nature chimique, de la fraction volumique de chaque bloc, du solvant et de la concentration. En milieu aqueux, les chaînes peuvent rester isolées si leur concentration est faible. Par contre, à une certaine concentration, les interactions hydrophobes prédominent, de sorte que les molécules s'associent de façon spontanée. Cette association est appelée «*auto-assemblage*²⁹». La concentration d'agrégation critique (CAC) représente la concentration à laquelle les chaînes passent d'un état isolé vers

une conformation agrégée.³⁰ Diverses morphologies ou motifs peuvent être obtenus par agrégation des chaînes d'un copolymère: cylindriques, sphériques, lamellaires, entre autres.³¹ La variabilité des conformations selon la structure et la nature chimique des copolymères offre une alternative versatile dans le développement des surfaces intelligentes.

1.3 Comportement de brosses de polyélectrolytes

Les polyélectrolytes utilisés dans le développement des surfaces intelligentes peuvent être différenciés en polyélectrolytes faibles ou forts. Les polyélectrolytes faibles ont un degré d'ionisation « α » qui varie en fonction du pH ou de la force ionique. En solution aqueuse, les polyélectrolytes faibles, tels que l'acide polyacrylique (PAA), se retrouvent partiellement ionisés. Le degré d'ionisation de leurs groupes ionisables (COOH) est déterminé en fonction de la constante d'ionisation K et de la concentration des protons $[H^+]$.³²

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{K}{[H^+]} \quad 1.6$$

En contrepartie, les polyélectrolytes fortement chargés ont une charge d'ionisation fixe et indépendante des variations du pH. La présence des charges le long de la chaîne engendre des interactions de répulsions électrostatiques intramoléculaires et intermoléculaires, entraînant son étirement vers une conformation «brosse⁸». Pour les polyélectrolytes fortement chargés, la conformation brosse est moins dépendante de la densité de greffage,³³ car les chaînes sont déjà dans une conformation plutôt étirée.

La distribution des contre-ions dans une monocouche de polymères greffés est différente de celle observée en solution. Cette distribution peut être caractérisée par la longueur de Gouy-Chapman « λ_{GC} ». Cette longueur exprime la distance sur laquelle les contre-ions nécessaires à neutraliser la charge de la brosse se retrouvent (nuages de contre-ions).³⁴

$$\lambda_{GC} = \frac{1}{2\pi l_B \alpha \sigma N_b} \quad 1.7$$

La « λ_{GC} » tient compte du degré d'ionisation α , de la densité du greffage σ , du nombre d'unités de répétition N , de la longueur du monomère b et de la longueur de Bjerrum l_B .

La longueur de Bjerrum l_B (Eq.2.0) est la distance pour laquelle l'énergie d'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires et non écrantée est égale à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$.³⁵ Cette longueur s'exprime par l'équation suivante:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T} \quad 1.8$$

où ϵ et ϵ_0 correspondent à la permittivité relative du milieu et la permittivité du vide respectivement. Dans l'eau à $T = 300$ K, l_B est de 0.7 nm.

En fonction de la longueur de Gouy-Chapman λ_{GC} et de la hauteur de la brosse, deux régimes ont été identifiés: «le régime de brosse osmotique» et «le régime de brosse Pincus» (**Figure 1.4**). Les régimes peuvent être regroupés selon la nature des polyelectrolytes et la présence de sel.

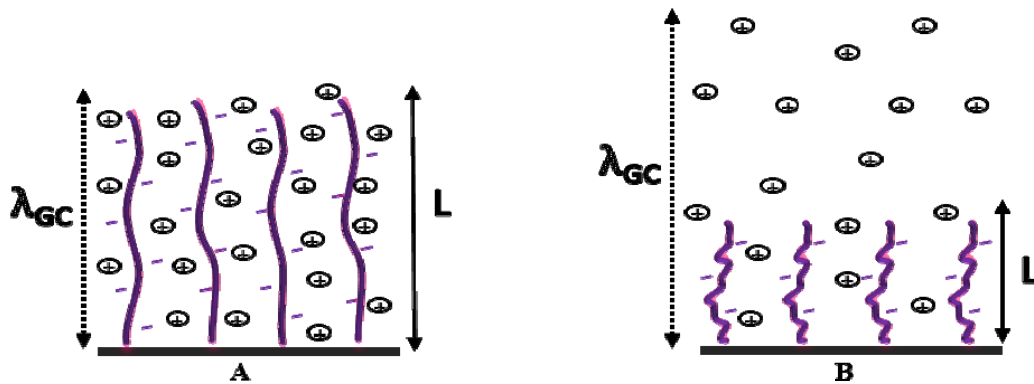


Figure 1.4. Schéma représentatif des deux principaux régimes de brosses des polyelectrolytes en absence de sel. La longueur Gouy-Champ (λ_{GC}) et la hauteur de la brosse (L) greffées sur un substrat sont identifiées. **A** Régime osmotique : les contre-ions se retrouvent à l'intérieur de la brosse. **B**. Régime de Pincus, une grande quantité des contre-ions se retrouvent à l'extérieur de la brosse.

Pour les polyélectrolytes fortement chargés sans ajout de sel, le régime de *brosse osmotique* est observé lorsque $\lambda_{GC} \leq L$ (**Figure 1.4.A**). Dans ces conditions, les charges des polyélectrolytes sont presque toutes neutralisées par les contre-ions à l'intérieur de la couche qui est considérée comme globalement neutre. La hauteur de la brosse L est déterminée par le bilan entre la pression osmotique des contre-ions à l'intérieur de la brosse (qui tend à l'étirer) et la force élastique des chaînes (qui tend à la confiner).³⁴ Dans ce régime (polyélectrolytes forts, sans sel ajouté), la hauteur est indépendante de la densité de greffage et peut être estimée par l'équation suivante :

$$L \approx bN\alpha^{1/2} \quad 1.9$$

Le régime de *brosse Pincus* s'observe habituellement pour des brosses de polymères peu denses et faiblement chargées pour lesquelles $\lambda_{GC} \geq L$ (**Figure 1.4.B**). Le nuage des contre-ions se retrouve au-delà de la limite physique des brosses. Dans ce cas, la hauteur de la brosse est donnée par:³⁴

$$L \approx b^2 N^2 \sigma l_B \alpha^2 \quad 1.10$$

On peut remarquer que dans ce régime la hauteur de la brosse dépend de la densité de greffage et du degré d'ionisation des chaînes.

La présence de sel dans la solution fait varier le comportement des brosses. L'ajout de sel n'aura aucune incidence sur la hauteur de la brosse, à moins que la force ionique de la solution se rapproche de celle à l'intérieur de la brosse. Lorsque la concentration des ions à l'extérieur de la brosse est plus grande que celle à l'intérieur, les charges dans la brosse sont écrantées. La hauteur de la brosse diminue à cause de l'écrantage des forces de répulsions électrostatiques par le sel. Ce régime est appelé régime de *brosse salée* et pour des polyélectrolytes fortement chargés, la hauteur de la brosse varie en fonction de la concentration en sel, selon l'équation suivante:

$$L \approx N \sigma^{1/3} \left(\frac{\alpha^2}{C_S} \right)^{1/3} \quad 1.11$$

Pour les polyélectrolytes faiblement chargés, la hauteur de brosse en présence de sel dépend du degré d'ionisation qui est fonction du pH.

La charge à l'intérieur de la brosse des polyélectrolytes faiblement chargés dépend du pH (C_{H^+}) et de la force ionique (C_S). La hauteur de la brosse pour le *régime de brosse osmotique* peut être estimée selon:

$$L \approx N \sigma^{-1/3} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} (C_{H^+} + C_S) \right)^{1/3} \quad 1.12$$

L'addition de sel a pour effet d'écranter les répulsions électrostatiques à l'intérieur de la brosse et, par conséquent, de diminuer son épaisseur selon l'équation suivante :

$$L \approx N \sigma^{1/2} \left(\frac{1}{C_S} \right)^{1/3} \quad 1.13$$

Des faibles concentrations en sel peuvent générer un étirement des chaînes, augmentant la hauteur de la brosse.¹⁵ Cependant, lorsque la force ionique augmente, le degré d'ionisation diminue. Cette diminution du degré d'ionisation est associée à la diminution de la portée des interactions qui est causée par l'action de la force ionique. Cette diminution de la portée des interactions peut être caractérisée la **longueur de Debye** $1/k$.³⁶ Elle est définie par :

$$\frac{1}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{e^2 N_A \sum_i z_i^2 M_i}} \quad 1.14$$

Où ϵ et ϵ_0 correspondent à la permittivité du solvant et du vide, k_B à la constante de Boltzmann et T à la température, e à la charge élémentaire, N_A au nombre d'Avogadro, M_i et Z_i correspondent à la concentration molaire et à la valence de l'ion i .

1.4 Comportement tribologique des polymères greffés.

La tribologie est la science qui étudie les phénomènes produits lorsque deux surfaces sont en contact et en mouvement relatif.³⁷ Le frottement, l'adhésion, l'usure et la lubrification font partie de ces phénomènes. L'étude tribologique doit considérer de multiples facteurs, dont l'interaction entre les surfaces en contact, leur rugosité et leur morphologie.

Dans le processus de lubrification, les deux surfaces en contact sont séparées par une interphase : région de glissement entre les surfaces. L'interphase peut être constituée par un matériel liquide, solide ou par un film attaché aux surfaces.

Trois régimes de lubrification sont identifiés dépendamment de la force normale appliquée, de la vitesse de cisaillement et de la viscosité du milieu³⁸: *le régime hydrodynamique, le régime élastohydrodynamique et le régime limite*. Le régime hydrodynamique est observé lorsque la force normale appliquée est faible ou que la vitesse de cisaillement est élevée. Étant donné que la force appliquée est faible, aucune déformation de la surface n'est causée.³⁸ Dans ce régime, les surfaces sont séparées par une faible couche de lubrifiant ou par une couche fluide hydrodynamique : ainsi les surfaces ne se trouvent pas en contact. Le frottement est principalement influencé par la rhéologie du fluide.³⁹ Le régime de lubrification limite a lieu lorsque la force normale appliquée (F_N) est très importante ou que la vitesse de cisaillement est très faible. L'épaisseur de la couche entre les surfaces est généralement très petite (entre 1 nm et 10 nm).³⁸ Les surfaces en frottement peuvent être endommagées, car elles sont en contact. Le coefficient de frottement dans ce régime est plus élevé par rapport au régime hydrodynamique.³⁸ Il est généralement de l'ordre de 10^{-1} . Dans ce régime, les propriétés physico-chimiques de la couche limite ou superficielle, la rhéologie interfaciale, les propriétés mécaniques et structurelles des surfaces déterminent le comportement tribologique.³⁸ Finalement, le régime de lubrification élastohydrodynamique est défini comme le régime intermédiaire entre le régime hydrodynamique et le régime limite. La charge est supportée en partie par la couche fluide et les surfaces peuvent être occasionnellement en contact; il est alors possible d'avoir une déformation de la surface.³⁸

Dans le régime limite, les polymères (notamment les polyélectrolytes) peuvent être utilisés comme film protecteur ou lubrifiant afin de minimiser la force de frottement et de protéger les surfaces de l'usure. Il a été rapporté que les brosses de polyélectrolytes dans l'eau peuvent réduire significativement le frottement entre deux surfaces, même sous de fortes compressions.⁴⁰⁻⁴³ Les excellentes propriétés de lubrification des polyélectrolytes en conformation brosse sont attribuées à la faible interpénétration des chaînes opposées et à la couche interfaciale mobile et hautement hydratée.⁴⁴ Cette faible interpénétration est due à la pression osmotique des contre-ions qui se trouvent à l'intérieur de la brosse (**Figure 1.5**)

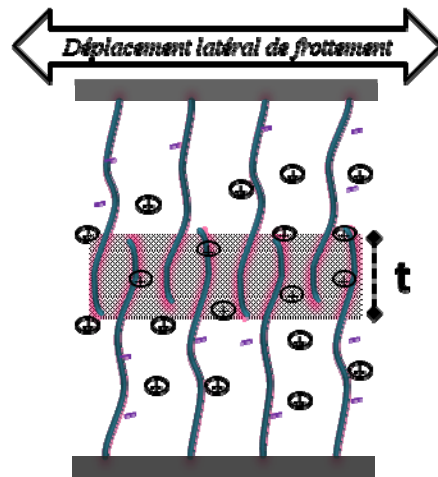


Figure 1.5. Illustration de l'interpénétration mutuelle des chaînes entre deux brosses de polyélectrolytes. t est l'épaisseur de la zone d'interpénétration.

Il a été théoriquement démontré que la zone d'interpénétration varie faiblement en fonction de la compression de la brosse:

$$t \propto sD^{1/2} \quad 1.15$$

L'épaisseur de cette zone est considérée plus petite pour les polyélectrolytes comparativement à celle des polymères neutres. Une énergie de dissipation apparaît comme résultat du frottement des chaînes dans la zone d'interpénétration d'épaisseur t (**Figure 1.5**) lorsque des

brosses comprimées sont soumises à une contrainte de cisaillement. Selon l'équation 1.15, à fortes densités de greffage (ou faibles distances de séparation entre les chaînes), la zone d'interpénétration diminue et par conséquent le coefficient de frottement est plus faible.

«La force de frottement F_F » est généralement exprimée en terme de coefficient de frottement μ , selon l'équation suivante⁴⁵ :

$$\mu = \frac{F_F}{F_N} \quad 1.16$$

En absence de mouvement, la force requise pour créer un mouvement est appelée «force de frottement statique F_S »⁴⁶ Lorsque deux corps sont en mouvement, la force nécessaire pour maintenir le mouvement, à vitesse constante, est couramment appelée «force dynamique ou cinétique F_K ». La relation entre F_S ou F_K et la force F_N permet de calculer le coefficient de frottement μ .⁴⁶

Le frottement représente l'énergie dissipée par les deux surfaces en contact. Selon la loi d'Amontons, en absence d'adhésion, la force de frottement devient directement proportionnelle à la force normale appliquée et elle est indépendante de l'aire de contact apparente.⁴⁶

Des études ont démontré le pouvoir de lubrification des polyélectrolytes greffés sur un substrat.^{40,47} Les produits à base de polymères sont utilisés pour la combinaison de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques.⁴⁶ Régulièrement, la capacité de lubrification est associée à la haute hydratation des brosses qui est causée par une pression osmotique élevée ou par le volume exclu. Pour les brosses de polyélectrolytes, la répulsion générée par la présence des charges permet l'accumulation des molécules d'eau aux alentours des ions et la diminution de l'interpénétration des brosses.^{47,48} Les coefficients de frottement reportés dans l'eau sont de l'ordre de 0.001.^{41,49} À l'échelle nanométrique, la friction est affectée par la conformation des chaînes en fonction de la qualité du solvant. Kobayashi et coll⁵⁰ ont évalué le frottement macroscopique à haute densité de greffage de brosses de poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (PMMA)). Ces brosses ont présenté de faibles

coefficients de frottement et de bonnes résistances à l'usure sous des forces de compression élevées.

1.5 Le contexte du projet

De nombreuses études sur le frottement entre des surfaces recouvertes de polymères ont été réalisées par différents chercheurs afin d'élucider le mécanisme de lubrification, le rôle des interactions électrostatiques et de la conformation des chaînes sur l'adhésion et le frottement. Motoyasu et coll⁴⁰ ont publié des travaux évaluant le coefficient de frottement des polyélectrolytes fortement chargés en conformation «brosse» à haute densité de greffage, au niveau macroscopique. Les résultats ont montré la capacité lubrifiante des polyélectrolytes sous forte compression. L'absence d'adhésion et la présence d'une couche hydratée à l'interface sont souvent les arguments utilisés pour expliquer le faible coefficient de frottement offert par les polyélectrolytes en configuration brosse.^{51,52} Cependant, d'autres études ont démontré que les très bonnes propriétés de lubrification des interfaces polymère/polymère en milieu aqueux ne sont pas seulement associées à leur conformation en brosse.^{53,54} Des nanoparticules, attachées de façon covalente au mica, ont montré également un faible coefficient de frottement.⁵³ Certains résultats suggèrent que le rôle des interactions électrostatiques dans la lubrification est de contrôler l'épaisseur de la zone d'interpénétration entre les deux couches de polymère opposées,⁵¹ zone dans laquelle la dissipation d'énergie a lieu.⁵⁵

Des résultats contradictoires au sujet de l'effet de la vitesse de cisaillement^{56,57} ou de la conformation dans le comportement tribologique des polymères^{42,58} sont retrouvés dans la littérature. Ces différences sont souvent associées au manque de contrôle de la densité de greffage et de la masse moléculaire des polymères greffés à partir de substrats. Les polymères physisorbés sont susceptibles d'être clivés ou de glisser à l'interface polymère/substrat lors d'un mouvement de cisaillement ou de forte compression. L'étude du mécanisme de lubrification peut donc se trouver biaisée par cette incapacité à contrôler la densité de greffage.

Une solution à l'instabilité de la densité de greffage a été proposée par Liberelle et coll⁵⁹. Ils ont développé une technique qui permet le greffage irréversible des polymères sur le mica. Une liaison covalente et robuste permet de maintenir la densité de greffage constante à la surface lors des variations des conditions expérimentales (pH, force ionique, compression et cisaillement).⁴⁰ Liberelle et coll ont étudié le comportement tribologique de brosses de polyélectrolytes faiblement chargées afin d'évaluer les forces de frottement en fonction du pH et de la force ionique, à l'aide de la technique SFA.⁵⁸ Les résultats, en plus de montrer l'irréversibilité de greffage, ont démontré que le degré d'ionisation n'a pas d'effet direct sur le comportement tribologique. Une autre étude sur les brosses de poly (2— [diméthylamine] éthyl méthacrylate) — PDMAEMA — utilisant la microscopie à force atomique (AFM), a démontré des différences significatives dans le coefficient de frottement en fonction de la conformation des brosses et du degré de dissociation des chaînes.⁴²

Les résultats présentés à ce jour ne permettent pas d'identifier clairement les facteurs déterminant le comportement des polymères chargés aux surfaces. Il reste encore beaucoup d'expériences et d'études à faire avant de bien comprendre les propriétés de surface des matériaux intelligents.

Avec cette étude, nous cherchons à mieux comprendre le comportement tribologique des surfaces intelligentes formées de polymères greffés en bout de chaînes sur des substrats rigides. L'étude des interactions statiques et dynamiques, à l'échelle nanométrique, permet de comprendre les mécanismes qui contrôlent l'adhésion et le frottement. Plusieurs paramètres peuvent affecter les propriétés d'adhésion et de frottement des surfaces recouvertes des polymères, à savoir la nature chimique des macromolécules à la surface, la structure (homopolymère, copolymère, etc.),⁴⁵ la polydispersité,^{51,60,61} la conformation⁵¹ et les conditions environnementales (pression ou charge appliquée, taux de cisaillement, température, force ionique et pH).

Les polyélectrolytes physisorbés à la surface risquent d'être expulsés de la surface lorsqu'une modification des conditions environnementales survient, sous l'effet de fortes compressions ou de cisaillement. Une étude rigoureuse du comportement de brosses de polyélectrolytes fortement chargés, soumises à forte charge appliquée ou au cisaillement, requiert un

attachement irréversible à la surface du substrat, ainsi que des surfaces homogènes et de faible rugosité. Dans ce présent mémoire, une méthodologie similaire à celle développée par Liberelle et coll⁵⁹ est utilisée pour le greffage du copolymère PS-b-PANa. On diffère de l'étude de Liberelle pour le copolymère en bloc et pour la méthode de greffage : la technique Langmuir-Scheafer utilisée par Liberelle et coll⁵⁹ est remplacée par la méthode d'auto-assemblage à partir de solution.

Le PS-b-PANa, est un copolymère amphiphile dont le bloc hydrophile est un polyélectrolyte chargé. Le polyacrylate de sodium PANa, est un polyélectrolyte largement utilisé au niveau industriel grâce à sa capacité d'absorption (entre 200 et 300 fois son poids sec). En solution, les groupes carboxyliques présents dans les chaînes de PANa se dissocient et les chaînes deviennent négativement chargées. Ces charges négatives génèrent des répulsions électrostatiques et attirent les molécules d'eau qui sont les responsables de la capacité d'adsorption de ce polymère.⁶²

L'étude des propriétés de surface est faite en utilisant l'appareil de mesure de forces de surface, SFA. La technique SFA permet d'étudier le comportement des brosses de PANa en compression et sous l'effet de cisaillement. De cette façon, il est possible de contribuer à la compréhension du rôle des charges sur les propriétés de surface, particulièrement sur le frottement. L'attachement irréversible des chaînes du copolymère à la surface des substrats permet de faire varier la conformation des chaînes, tout en gardant constante la densité de charge.

1.6 Objectifs

L'objectif de ce travail est d'élucider le rôle des forces électrostatiques dans l'adhésion et le frottement entre surfaces recouvertes de polymères chargés. Pour ce faire, le comportement tribologique de polyélectrolytes greffés irréversiblement en bout de chaîne, en fonction de la force ionique du milieu, est étudié.

Étant donné que le greffage du copolymère est fait en deux étapes, des objectifs spécifiques ont été établis pour chacune des étapes.

Objectifs spécifiques:

1. Reproduire le greffage chimique d'une monocouche de PS sur la silice et le mica, en utilisant le protocole établi par Liberelle et coll.⁵⁹ Les chaînes de PS greffées sur les substrats serviront d'ancrage pour le copolymère grâce à l'enchevêtrement des blocs de PS. Le greffage des chaînes de PS fonctionnalisées est fait par auto-assemblage à partir de solution « *greffage sur* ». La monocouche de PS résultant (chimiquement greffé à la surface) doit être homogène et de faible rugosité à la surface.
2. Développer un protocole du greffage pour le copolymère amphiphile PS-b-PANa afin d'obtenir un attachement irréversible à la surface de substrats hydrophobes, en s'assurant que la couche obtenue soit homogène et relativement lisse à la surface.
3. Caractériser les substrats en utilisant différentes techniques afin d'évaluer l'efficacité du greffage et la stabilité dans diverses conditions expérimentales.
4. Étudier les interactions entre des brosses du copolymère amphiphile PS-b-PANa, en présence de sels ajoutés.

1.7 Description de la structure du mémoire

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le chapitre suivant regroupe une description des techniques de caractérisation utilisées pour l'évaluation du greffage et des propriétés de surface. Le troisième chapitre contient les résultats et la discussion reliée à l'évaluation du greffage et de leurs propriétés de surface. Le quatrième chapitre présente un article publié où y est présentée une alternative pour la préparation des brosses de polyélectrolytes chimiquement attachées à la surface. Finalement, le cinquième chapitre contient les conclusions de ces travaux et des perspectives pour l'avenir sur ce sujet.

1.8 Références

- (1) Aguilar, M. R.; Gallardo, E.; Vázquez, B.; Román, J. S. In *Topics in Tissue Engineering*; Ashammakhi, N., Reis, R., Chiellini, E., Eds. 2007.
- (2) Yoshida, M.; Lahann, J. *ACS Nano* **2008**, 2, 1101.
- (3) Bawa, P.; Pillay, V.; Choonara, Y. E.; du Toit, L. C. *Biomedical materials* **2009**, 4, 022001.
- (4) Ahn, S.-k.; Kasi, R. M.; Kim, S.-C.; Sharma, N.; Zhou, Y. *Soft Matter* **2008**, 4, 1151.
- (5) Brown, P.; Butts, C. P.; Eastoe, J. *Soft Matter* **2013**, 9, 2365.
- (6) Hu, J.; Meng, H.; Li, G.; Ibekwe, S. I. *Smart Materials and Structures* **2012**, 21, 053001.
- (7) Esser-Kahn, A. P.; Odom, S. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. *Macromolecules* **2011**, 44, 5539.
- (8) Tamashiro, M. N.; Hernández-Zapata, E.; Schorr, P. A.; Balastre, M.; Tirrell, M.; Pincus, P. *The Journal of chemical physics* **2001**, 115, 1960.
- (9) Bajpai, A. K.; Shukla, S. K.; Bhanu, S.; Kankane, S. *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 1088.
- (10) Simakov, S.; Tsur, Y. *J Nanopart Res* **2007**, 9, 403.
- (11) Almeida, H.; Amaral, M. H.; Lobão, P. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* **2012**, 06, 01.
- (12) Jochum, F. D.; Theato, P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7468.
- (13) Zhang, J.; Han, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 676.
- (14) Vendra, V. K.; Wu, L.; Krishnan, S. In *Nanotechnologies for the Life Sciences*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007.
- (15) Weir, M. P.; Parnell, A. J. *Polymers* **2011**, 3, 2107.
- (16) Goddard, J. M.; Hotchkiss, J. H. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 698.
- (17) Yilgor, I.; Bilgin, S.; Isik, M.; Yilgor, E. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2012**, 28, 14808.

- (18) Fontani, G.; Gaspari, R.; Spencer, N. D.; Passerone, D.; Crockett, R. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*, 4760.
- (19) Raviv, U.; Tadmor, R.; Klein, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8125.
- (20) Liao, W.-P.; Kuhl, T. L. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5766.
- (21) Hansson, S.; Trouillet, V.; Tischer, T.; Goldmann, A. S.; Carlmark, A.; Barner-Kowollik, C.; Malmstrom, E. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 64.
- (22) Minko, S. In *Polymer Surfaces and Interfaces*; Stamm, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: 2008, p 215.
- (23) Ye, Y.-S.; Chen, Y.-N.; Wang, J.-S.; Rick, J.; Huang, Y.-J.; Chang, F.-C.; Hwang, B.-J. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2987.
- (24) Sofia, S. J.; Premnath, V.; Merrill, E. W. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5059.
- (25) Brittain, W. J.; Minko, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 3505.
- (26) *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*.
- (27) Teraoka, I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*; Wiley, 2002.
- (28) Bahadur, P.; Sastry, N. V. *Principles of Polymer Science*; Alpha Science International, 2005.
- (29) Riess, G. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1107.
- (30) Alexandridis, P.; Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*; Elsevier Science, 2000.
- (31) Grandjean, J.; Mourchid, A. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 2318.
- (32) Minko, S. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **2006**, *46*, 397.
- (33) Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4795.
- (34) Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1491.
- (35) Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9191.
- (36) Bhushan, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*; Springer, 2007.

- (37) Drummond, C.; Richetti, P.
- (38) Hamrock, B. J.; Schmid, S. R.; Jacobson, B. O. *Fundamentals of Fluid Film Lubrication*; Taylor & Francis, 2004.
- (39) Kumacheva, E. *Prog. Surf. Sci.* **1998**, 58, 75.
- (40) Kobayashi, M.; Takahara, A. *Chemical record* **2010**, 10, 208.
- (41) Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J.-F.; Jerome, R.; Klein, J. *Nature* **2003**, 425, 163.
- (42) Nordgren, N.; Rutland, M. W. *Nano Lett.* **2009**, 9, 2984.
- (43) Meng Chen, W. H. B., Steven P. Armes, and Jacob Klein *Science* **2009**, 323, 1698.
- (44) Dédinaite, A. *Soft Matter* **2012**, 8, 273.
- (45) Brostow, W.; Kovačević, V.; Vrsaljko, D.; Whitworth, J. **2010**, 32, 273
- (46) Brostow, W.; Deborde, J. L.; Jaklewicz, M.; Olszynski, P. *Journal of Materials Education* **2003**, 24, 119.
- (47) Wei, Q.; Cai, M.; Zhou, F.; Liu, W. *Macromolecules* **2013**, 46, 9368.
- (48) Dhinojwala, A.; Cai, L.; Granick, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1996**, 12, 4537.
- (49) Giasson, S.; Lagleize, J.-M.; Rodríguez-Hernández, J.; Drummond, C. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, 29, 12936.
- (50) Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hosaka, N.; Kaido, M.; Suzuki, A.; Yamada, N.; Torikai, N.; Ishihara, K.; Takahara, A. *Soft Matter* **2007**, 3, 740.
- (51) Eguiluz, R.; Schur, R.; Gourdon, D. In *Biopolymers*, p 257.
- (52) Goujon, F.; Ghoufi, A.; Malfreyt, P.; Tildesley, D. J. *Soft Matter* **2012**, 8, 4635.
- (53) Banquy, X.; Zhu, X. X.; Giasson, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 12208.
- (54) Banquy, X.; Charraut, E.; Giasson, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 9721.
- (55) Sirchabesan, M.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, 23, 9713.
- (56) Qian, L.; Charlot, M.; Perez, E.; Luengo, G.; Potter, A.; Cazeneuve, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 18608.

- (57) Feiler, A.; Plunkett, M. A.; Rutland, M. W. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 4173.
- (58) Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 1550.
- (59) Liberelle, B.; Banquy, X.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 3280.
- (60) Kagata, G.; Gong, J. P.; Osada, Y. *Wear* **2001**, *251*, 1188.
- (61) Bhushan, B.; Israelachvili, J. N.; Landman, U. *Nature* **1995**, *374*, 607.
- (62) Al-Nasra, M. *International Journal of Engineering Research and Application* **2013**, *3*, 1058.

CHAPITRE 2

Méthodologie

2.1 Substrats utilisés pour le greffage des polymères et leur activation

2.1.1 Le mica

Le mica muscovite fait partie du groupe des aluminosilicates lamellaires qui regroupent une série de feuillets tétraédriques de silicium et d'oxygène.¹ Structurellement, le mica est composé d'une couche répétitive de tétraèdre- octaèdre- tétraèdre qui est représentée sous la forme générale $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$.² L'épaisseur de chaque couche est approximativement de 0.1nm. À l'échelle moléculaire, la surface du mica est lisse.^{3,4} Le mica muscovite est très cristallin, transparent et chimiquement inerte. Il offre un clivage parfait entre les feuillets grâce à leurs faibles liaisons.⁵ La flexibilité, la transparence et la faible rugosité font du mica un substrat idéal pour la mesure de forces de surface en utilisant l'appareil de forces de surface (SFA).⁶

En milieu aqueux, le mica se retrouve négativement chargé à cause de la dissociation des ions potassium,^{1,7,8} permettant l'adsorption des molécules de charges opposées, grâce aux interactions électrostatiques.⁹ Cependant, dans certaines conditions expérimentales (forces de compression élevées, variations de pH ou de la force ionique), ce type d'adsorption est instable, causant des variations dans la densité surfacique de molécules adsorbées. Pour un greffage irréversible entre les molécules et le substrat, la surface de mica peut être modifiée chimiquement. Par exemple, en utilisant une activation au plasma afin d'introduire des groupes réactifs.¹⁰

Le traitement au plasma d'argon et de la vapeur d'eau peut mener à la formation de groupes siloxane à la surface du mica. Cette méthode d'activation a été utilisée par Liberelle et coll^{11,12}

afin de greffer des chaînes de PS fonctionnalisées en bout de chaîne avec un groupe monochlodimethylsilane.

Dans le traitement au plasma, l'argon sert à frapper la surface brisant les liaisons covalentes tandis que les vapeurs d'eau fournissent les groupes OH.^{9,13} Le processus d'activation du mica est illustré dans la **Figure 2.1**

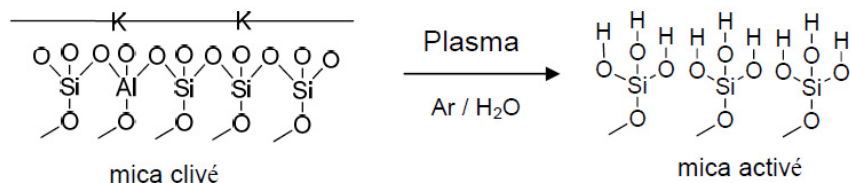


Figure 2.1. Illustration de l'activation de la surface du mica. Après l'activation via plasma Ar/H₂O, la surface est hautement active (Image reproduite avec permission).

2.1.1.1 Activation de la surface de mica.

Liste de Matériels

- *Chambre d'activation plasma Prep II (SPI Supplies)*
- *Mica Rubis (S & J Trading Inc)*
- *Argon grade 5.0 (Praxair)*

La chambre d'activation principale utilisée pour l'activation du mica a un réservoir amovible où reposent les échantillons. Avant chaque activation, le réservoir amovible est nettoyé à l'éthanol. Ensuite, il est placé à l'intérieur de la chambre d'activation principale, avant d'activer le vide. La vanne principale d'argon est ouverte et réglée à raison d'une boule par seconde. Dès que la pression se trouve entre 10 mTorr et 15 mTorr, la vanne d'argon du tableau de contrôle est ouverte afin d'atteindre une pression de 380 mTorr. Après la stabilisation de la pression d'argon, la vanne d'eau est ouverte. La pression est ajustée à 300 mTorr. Après ces opérations, les vannes d'argon et d'eau sont fermées et le réservoir est remis sous pression atmosphérique. Par la suite, les échantillons sont rapidement placés dans le réservoir amovible; ce dernier est réinstallé dans la chambre principale. Le vide doit être relancé et une pression inférieure à 15 mTorr doit être atteinte. Les vannes d'argon et d'eau

sont de nouveaux ouvertes et la pression est ajustée à 380 mTorr (si besoin). Rapidement, le plasma est mis en marche, la puissance est fixée à 40 mV et finalement, la valeur minimale d'intensité est retrouvée. Les échantillons sont activés pendant 5 minutes. Après ce temps, les vannes d'argon et d'eau sont fermées et les échantillons sont laissés sous vide pendant 5 minutes. Par la suite, les échantillons sont retirés de la chambre et sont immédiatement immergés dans la solution de greffage.

Ces conditions d'activation (pression, puissance et temps) établies par Liberelle et coll sont optimales pour assurer le nombre maximum de groupements OH, tout en maintenant une faible rugosité de surface.^{11,12}

2.1.2 La silice

La silice est un matériau rigide qui contient à la surface une couche d'oxyde de silicium (SiO_2). Les liaisons siloxanes (Si-O-Si) à la surface de la silice peuvent créer des groupements silanol Si-O-H très stables, utiles au greffage chimique des molécules à la surface.¹⁴

Avant son utilisation, la surface de la silice doit être traitée afin d'augmenter la densité des groupes silanol à la surface et d'enlever toutes impuretés. Plusieurs protocoles d'activation de la silice ont été publiés.¹⁵⁻¹⁹

2.1.2.1 Activation de la surface de silice.

Liste de Matériels

- *Silice SiP/Boron (University Wafer)*
- *Acide sulfurique (Fischer)*
- *Peroxyde d'hydrogène 30%(sigma Aldrich)*
- *Eau milliQ : système de purification Millipore Gradient A10. Conductivité 18.2 $\text{M}\Omega.\text{cm}$ et TOC < 3ppm*

Nous avons choisi le traitement Piranha. Une fois la silice coupée en pièces de taille désirée, elle est immergée dans une solution Piranha (30:70 peroxyde d'hydrogène: acide sulfurique).

Après 45 minutes, les morceaux sont rincés copieusement avec de l'eau milliQ, ensuite ils sont placés et séchés sous flux laminaire avant d'être immergés dans la solution de greffage.

Pendant le greffage, les groupes silanol réagissent et peuvent former un lien covalent avec des groupes monochlorosilanes. Les groupes silanols (Si-OH) sont rapportés stables, à température ambiante,⁶ et font de la silice un très bon substrat pour l'immobilisation des molécules.

2.2 Préparation des solutions de greffage

2.2.1 Solution de polystyrène

Liste de Matériels

- *Polystyrène : Mn 12 500 g/mol. P.I : 1.06 (Polymer Source inc.)*
- *Cyclohexane 99.95 % (Sigma Aldrich)*
- *Pyridine 99.8 % (Sigma Aldrich)*
- *Toluène 99.9 % (Fischer)*
- *Filtre PTFE 0,22 µm (VWR)*

Le greffage d'une molécule de polystyrène fonctionnalisé suit le protocole établi par Liberelle et coll.^{6, 7}

Le polystyrène est dissout dans le cyclohexane fraîchement distillé à une concentration de 0,5 mg/mL. La solution est mise sous agitation magnétique pendant 12 h. Avant le greffage, 5 µL de pyridine sont ajoutés pour chaque ml de la solution du polystyrène. La pyridine est utilisée comme catalyseur de la réaction. Le mélange est agité pendant 5 minutes. Finalement, la solution est filtrée par un filtre PTFE de 0,22 µm avant d'être utilisée.

2.2.2 Solution du copolymère amphiphile : poly (styrène b-acrylate de sodium) PS-b-PANa

Liste de Matériels

- Copolymère $PS_{33}\text{-}b\text{-}PANa_{159}$: M_n 3500- b -15000 g/mol. P.I : 1.25 (Polymer Source inc.)
- Copolymère $PS_{104}\text{-}b\text{-}PANa_{2996}$: M_n 10 900- b -28 1600 g/mol. P.I : 1.06 (Polymer Source inc.)
- Diméthylsulfoxyde, Diméthylformamide, Chloroforme, Acétone (Sigma - Aldrich)
- Méthanol (Fisher)
- Éthanol (Commercial alcohols)
- Hexane (Anachemia)
- NaOH 99.9% (Sigma Aldrich)
- KOH 97.0% (EMD)

Deux différentes masses molaires du copolymère PS-b-PANa ont été étudiées : 3500- b -15000 g/mol ($PS_{33}\text{-}b\text{-}PANa_{159}$) et 10900- b -289600 g/mol ($PS_{104}\text{-}b\text{-}PANa_{2996}$). Le solvant utilisé pour la solubilisation du copolymère amphiphile est l'eau. La solution de concentration définie est chauffée à 100°C et mise sous agitation magnétique pendant une durée d'au moins 12 h. L'agitation peut se prolonger dépendamment de la concentration de la solution préparée. Selon le rapport entre le bloc du PS et du PANa, il est nécessaire d'ajouter du NaOH pour avoir une solubilisation complète.

2.3 Greffage sur les substrats

La préparation des surfaces recouvertes de polymères se fait en deux grandes étapes: la première consiste à rendre les substrats hydrophobes par le greffage covalent du polystyrène fonctionnalisé en bout de chaîne (en utilisant l'auto-assemblage « méthode du greffage sur ») suivi de sa caractérisation.

La deuxième partie correspond au greffage par physisorption du copolymère amphiphile auto-assemblé à partir d'une solution sur le substrat hydrophobe.

2.3.1 Hydrophobisation des substrats : greffage du polystyrène (PS) sur le mica et la silice

Pour cette étape, nous suivons le protocole développé par Liberelle et coll⁶ présenté brièvement ci-après.

Les groupements OH sont activés sur les substrats, comme il a été décrit précédemment, puis sont immédiatement immergés dans la solution de polystyrène (**section 2.1.1**). La réaction de greffage est faite à température ambiante pendant 3 h. Ensuite, les échantillons sont retirés de la solution et placés dans une boîte de pétri sous flux laminaire pendant 5 min. Les échantillons sont recuits pendant 12 h à une température de 120 °C, sous une pression de 0,84 atm.

Une fois le recuit terminé, les échantillons sont refroidis sous un cabinet de flux laminaire avant d'être rincés au toluène. Le solvant du rinçage est distillé sous argon juste avant son utilisation. Après l'étape de rinçage, les échantillons sont séchés sous un cabinet de flux laminaire et stockés dans un contenant propre avant son utilisation finale.

2.3.2 Greffage du copolymère amphiphile PS-b-PANa

Liste de Matériels

- *NaCl 99.9 % (Sigma-Aldrich)*

L'étude de la physisorption des copolymères amphiphiles de la famille des PS-b-PANa a été rapportée dans la littérature.²⁰⁻²⁶

Pour le greffage du copolymère PS-b-PANa, la technique «d'auto-assemblage à partir de la solution» a été choisie. Cette technique se décrit par la simple immersion des échantillons dans une solution de concentration connue, pendant une durée d'immersion donnée.

L'immersion de substrats dans la solution du copolymère est une façon simple de construire des monocouches de polymères.

Une fois que le copolymère est solubilisé et que les conditions de greffage sont établies (temps d'immersion, concentration), les substrats hydrophobes sont immergés dans la solution de greffage (**section 2.2.2**). Dans l'eau, le bloc hydrophobe du copolymère (PS) s'adsorbe préférentiellement sur le substrat hydrophobe dans un état collapsé. L'affinité remarquable entre les blocs du PS provenant du copolymère et la surface hydrophobe favorise la formation de monocouche sous forme de brosse (représenté dans la **Figure 2.2**).

Les différentes conditions de greffage étudiées ont eu comme objectif de déterminer les conditions menant à un greffage ayant le plus haut taux de recouvrement, sans la formation d'agrégats.

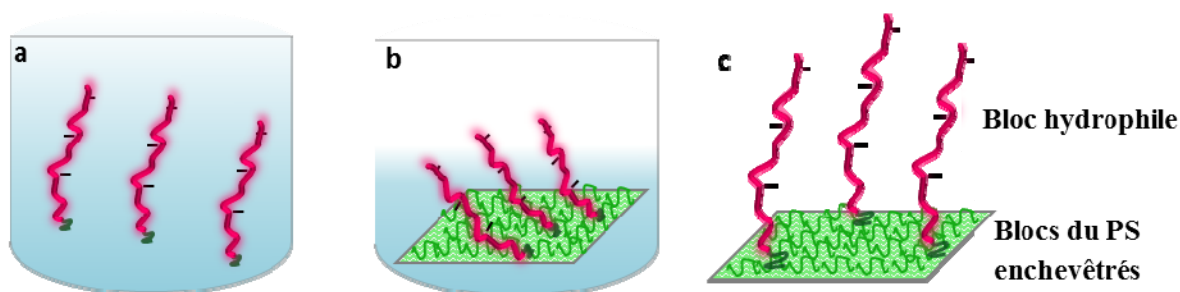


Figure 2.2. Illustration du processus d'auto-adsorption à partir d'une solution du copolymère amphiphile. Le schéma suggère la structure adoptée pour les chaînes du copolymère pendant leur processus d'auto-adsorption à partir de la solution. **(a)** Distribution représentative des chaînes dans l'eau. **(b)** Interaction entre les blocs et la surface hydrophobe. **(c)** Représentation de la surface après le recuit du copolymère : les blocs du PS sont fortement ancrés dans la couche hydrophobe greffée chimiquement sur le substrat. Les blocs hydrophiles de PANa restent libres à la surface.

Après un temps d'immersion donné, les échantillons sont placés à l'intérieur du four à une température de 120 °C afin d'évaporer le solvant. Après l'évaporation du solvant, le vide est

activé (0.8 atm). La température est maintenue à 120 °C pour le recuit final des échantillons. Une température de 120° C ($T > T_g$ du polystyrène) permet que les chaînes du PS restent dans un état viscoélastique, ce qui rend la diffusion des chaînes du PS possible (**Figure 2.2 c**). Après 2 h de recuit, les échantillons sont sortis du four et refroidis à température ambiante. Un rinçage abondant à l'eau milliQ est effectué après le refroidissement des échantillons : cela permet d'éliminer les chaînes physisorbées, c'est-à-dire sans attachement irréversible à la surface.

2.4 Caractérisation des surfaces

L'utilisation des techniques de caractérisation permet le suivi et le contrôle des propriétés des surfaces. Celles utilisées pour l'étude sont : la microscopie à force atomique (AFM), l'ellipsométrie, la détermination de l'angle de contact et l'appareil de mesure de forces de surface.

2.4.1 La mesure de l'angle de contact

L'angle de contact évalue la capacité d'un liquide à s'étaler sur un substrat. Il correspond à l'angle formé entre l'interface liquide-air et l'interface liquide-solide au point de contact des trois phases. La mesure de l'angle de contact permet de déterminer l'énergie de surface.^{27,28}

La relation entre l'angle de contact et l'énergie de surface est connue sous le nom de l'équation de Young:²⁹

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad 2.1$$

Où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} correspondent respectivement à l'énergie interfaciale solide-vapeur (SV), solide-liquide (SL) et liquide-vapeur (LV).

L'appareil pour la mesure de l'angle de contact est constitué principalement des trois éléments suivants, illustrés dans la **Figure 2.3**:

- La caméra qui permet de faire la capture de l'image en temps réel;
- La source de lumière qui donne le contraste requis pour la capture de l'image;
- L'ordinateur avec un logiciel qui traite l'image capturée afin d'en extraire l'angle de contact.

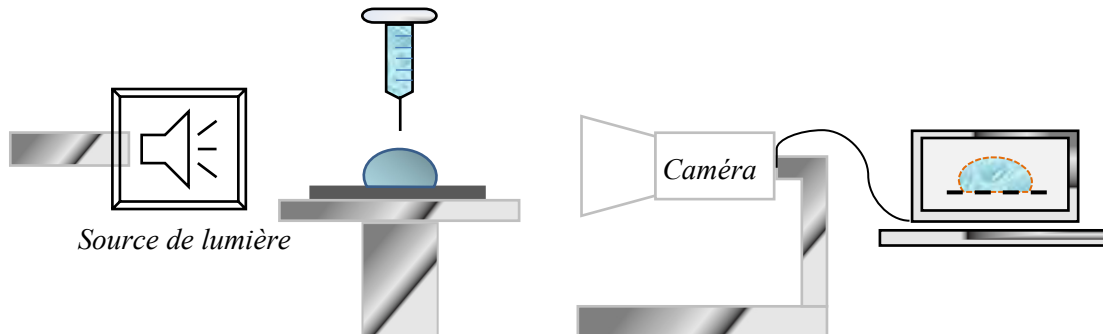


Figure 2.3. Illustration de l'appareil de l'angle de contact : Analyseur d'angle de contact dynamique FTA 2000 (First Ten Angstrom), utilisé en mode d'équilibre statique pour la caractérisation des surfaces avant et après chaque modification de la surface. Les mesures ont été faites avec l'eau milliQ et la détermination de l'angle (Θ) a été faite à l'aide du logiciel Fta 32.

La procédure est la suivante: une gouttelette d'eau est déposée sur le substrat, l'image est enregistrée à l'aide d'une caméra digitale. La modélisation de la géométrie de la goutte et de la courbure, au point de contact triple, permet de déterminer l'angle de contact.

Une grande mouillabilité du substrat par le liquide est caractérisée par des angles de contact très faibles, tandis que les angles de contact élevés représentent une faible mouillabilité. Plusieurs situations peuvent avoir lieu:

- La goutte s'étale totalement sur le substrat sans pouvoir déterminer l'angle formé entre la goutte et le substrat. Cette condition est connue comme mouillabilité totale (**Figure 2.4.A**).³⁰

- La goutte garde une forme sphérique formant un angle compris entre 0 et 90°, cela représente la condition de mouillabilité partielle (**Figure 2.4.B**).³⁰
- L'angle de contact résultant est supérieur à 90°, cela correspond généralement à une non-mouillabilité partielle (**Figure 2.4.C**).³⁰

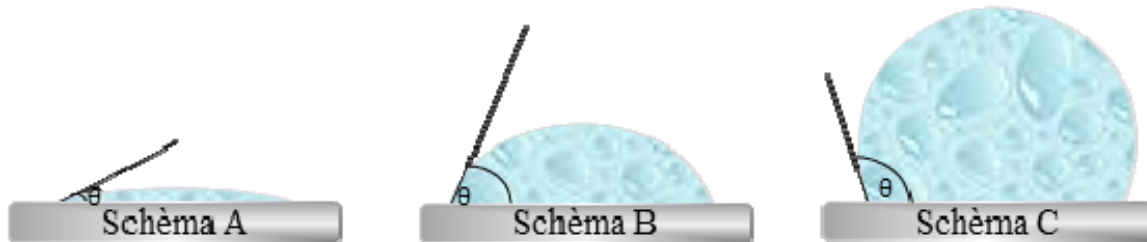


Figure 2.4. Représentations schématiques de l'angle de contact. Une goutte de liquide déposée sur un substrat de différentes énergies de surface est ici représentée. **A**: mouillabilité élevée. **B**: mouillabilité partielle. **C** : non-mouillabilité partielle.

La mesure de l'angle de contact peut se faire en mode statique ou dynamique. Dans le mode statique, la goutte est déposée sur le substrat, l'image est ensuite capturée et finalement, l'angle de contact est déterminé. En contrepartie, le concept dynamique est employé pour décrire la mesure de l'angle de contact en avancée et en reculée de la goutte. Cette mesure permet de différencier l'hystérésis de l'angle de contact et donne l'information sur la rugosité à la surface.³¹

2.4.2 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) fait partie des techniques de microscopie à sonde balayante. Elle est très utilisée pour la caractérisation de grands nombres de matériaux à l'échelle atomique grâce à sa haute résolution.^{32,33} En principe, une pointe supportée sur un cantilever entre en contact discontinu avec le substrat. Ce mode d'utilisation est connu comme *tapping mode* ou mode de contact intermittent. Dans le mode de contact intermittent, le cantilever vibre verticalement à proximité de la surface de l'échantillon. La valeur d'oscillation est près de sa fréquence de résonance. L'amplitude de cette oscillation est utilisée

comme une mesure de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon.³⁴ Selon la nature des forces d'interaction, il y aura une déflexion du cantilever. Cette déflexion est mesurée à l'aide du laser et est envoyée comme signal vers le photodétecteur (photodiode). Au fur et à mesure que la pointe interagit avec la surface, une image topographique est créée en temps réel (**Figure 2.5**). La rugosité peut aussi être mesurée avec cette technique.³⁵⁻³⁷ Toutes les images présentées dans ce mémoire ont été prises avec un microscope MultiMode (Digital Instruments) à l'air, en mode de contact intermittent. Le logiciel NanoScope v.6 a été utilisé pour le traitement des images.

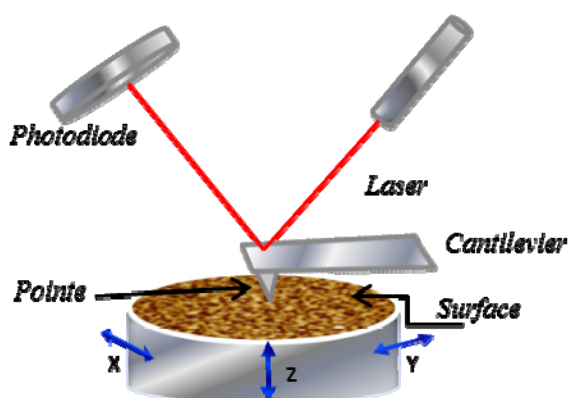


Figure 2.5. Schéma représentatif du microscope à force atomique (AFM)

2.4.3 L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique utilisée pour les mesures de propriétés telles que l'épaisseur et l'indice de réfraction de couches minces à l'interface.³⁸ Une source de lumière est polarisée et envoyée sur l'échantillon avec un angle défini. Dans notre étude, l'angle est de 75° . La lumière est placée perpendiculairement à l'échantillon et elle est réfléchie (en forme elliptique) avec le même angle d'incidence sur le plan polarisé (parallèle au plan incident). Le détecteur mesure l'intensité du faisceau en fonction de l'angle.

L'état de polarisation du faisceau lumineux change par rapport à l'état initial (substrat nu) lorsqu'une couche est greffée ou déposée à la surface d'un substrat. L'amplitude de ce changement dans l'état de polarisation est liée à la composition du matériau à la surface et à l'épaisseur du film.^{38,39} La **Figure 2.6** illustre la technique d'ellipsométrie.

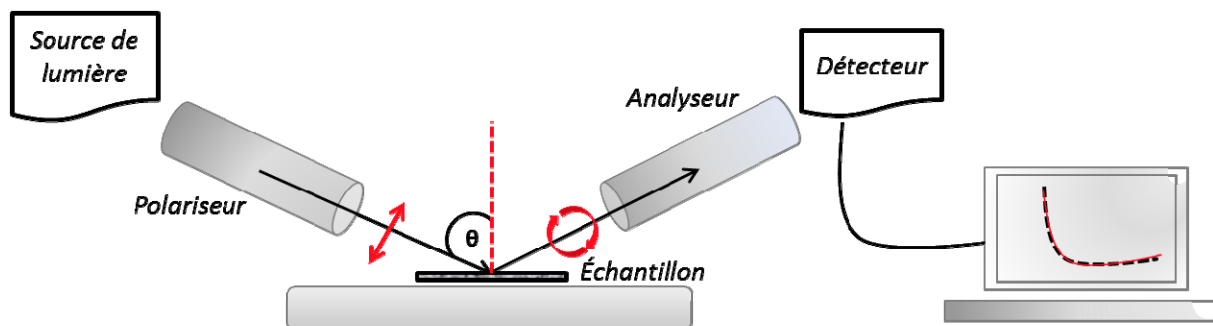


Figure 2.6. Illustration de l'ellipsométrie

Les épaisseurs des films déterminées par ellipsométrie sont comprises entre quelques angströms et quelques microns.³⁸ La précision de cette technique (sa rapidité, sa simplicité et son innocuité) sur l'échantillon fait d'elle une technique très utile. La mesure de l'épaisseur peut se faire à l'interface air-substrat et liquide-substrat.

Les mesures faites à l'air (interface air-substrat) se déroulent à l'air ambiant. Par contre, pour des mesures à l'interface liquide-substrat, l'échantillon est placé dans une cellule spéciale contenant la solution. Cette cellule est construite avec des fenêtres de verre de chaque côté permettant à la lumière de voyager librement. Dans les deux cas (interface air-solide et liquide-solide), l'angle d'incidence reste constant. L'ellipsomètre M2000V (J.A.Woollam Co) avec un angle d'incidence est de 75° et des longueurs d'onde comprises entre 370 nm to 1000 nm ont été utilisées pour l'analyse des échantillons, à l'air et immergés dans un liquide. Le logiciel WVASE32 (version 3.768) a été employé pour la modélisation. Toutes les mesures sont faites sur trois zones différentes d'un même substrat choisies aléatoirement. L'épaisseur des chaînes rapportée dans ce mémoire correspond à la moyenne de ces trois zones. Pour cette technique, seule la silice est utilisée comme substrat de greffage.

2.4.4 L'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique amplement utilisée qui permet le dosage des éléments comme le Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . La mesure peut se faire avec

des échantillons en teneur très faible en ions. En utilisant une flamme, la limite de détection est de l'ordre du ppm, mais la résolution peut descendre jusqu'à l'ordre du ppb, si un four en graphite est utilisé.^{40,41} Les analyses d'absorption atomique ont été effectuées sur un spectrophotomètre à absorption Agilent 55AA en mode émission ($\lambda=589$ nm/slit 1nm/Time 5 sec/) et avec une flamme air-acétylène pauvre et bleue.

Le principe de cette technique est de vaporiser un échantillon liquide à l'aide d'une flamme. Les éléments contenus dans la solution sont pulvérisés et ensuite passent à travers le faisceau de la lampe, qui émet un spectre lumineux spécifique à chaque élément.⁴²⁻⁴⁴ L'énergie fournie est absorbée par les atomes qui changent d'état et deviennent électroniquement excités. Étant donné l'instabilité de cet état, chaque atome revient à son état de base, libérant une énergie lumineuse de fréquence bien définie et spécifique à chaque élément.⁴²⁻⁴⁴ La détection et la quantification sont calculées à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. L'énergie absorbée est directement proportionnelle à la concentration de l'élément.⁴⁵

2.4.5 L'appareil de mesure de forces de surface (SFA)

L'appareil de mesure de forces de surface (SFA) est utilisé pour la mesure des forces d'interaction entre deux surfaces, en fonction de leur distance de séparation. Une technique d'interférométrie optique basée sur les franges d'ordre monochromatique égal (FECO) est utilisée pour mesurer la distance de séparation absolue entre les surfaces avec une très haute résolution (0,1 nm).^{46,47} Le SFA est aussi utilisé pour mesurer les forces dynamiques entre les surfaces.⁴⁸ Les mesures de forces en fonction de la distance de séparation ont été faites sur le SFA 2000.

2.4.5.1 Préparation de surfaces

Le mica est le substrat couramment utilisé pour la technique SFA. La préparation du mica comme substrat pour le greffage des molécules débute par le processus de *clivage*, qui consiste à séparer des feuilles minces à partir d'une feuille épaisse. L'objectif du clivage est d'obtenir

des pièces d'environ 1 cm^2 , très minces (quelques microns seulement) et d'épaisseur constante. À la lumière blanche, plusieurs couleurs peuvent être observées sur une feuille mince. Une coloration ou une tonalité identique dans un morceau mince se traduit par une épaisseur constante.

Après son clivage, les morceaux d'épaisseur constante sont découpés en utilisant un fil de platine chauffé. Ils sont ensuite déposés sur une grande feuille de mica propre et fraîchement clivé, feuille dite « porteuse ». Les interactions mica-mica sont très fortes ⁴⁹ et ces interactions électrostatiques maintiennent les pièces de mica collées les unes sur les autres. Puis, une couche mince d'argent d'épaisseur comprise entre 450 Å et 500 Å est déposée par évaporation sous vide sur les dos de toutes ces pièces de mica supportées par la feuille « porteuse ». Finalement, la grande feuille de mica argentée est entreposée dans un dessiccateur sous vide pour la garder intacte jusqu'à son utilisation.

La technique SFA utilise des disques de silice (radius $R \sim 2 \text{ cm}$) comme support pour les substrats de mica. Les morceaux du mica argentés sont immobilisés sur les disques SFA à l'aide d'une colle transparente de réticulation à lumière UV. Une couche de colle mince (colle UV 81- Norland Products Inc) et homogène est étalée sur les disques. Postérieurement, deux pièces de mica d'épaisseur identique, provenant du même feuillet homogène clivé, sont lentement soulevées de la feuille « porteuse ». Chacune de ces deux pièces est déposée (phase argentée) sur un disque support. Les échantillons sont placés sur une plaque chauffante et exposés à la lumière UV pendant 4 heures. Après le temps de réticulation requis, les échantillons sont refroidis et sont alors disponibles pour le début des mesures de forces avec le SFA. Pour éviter toute sorte de contamination des surfaces du mica, le clivage et la préparation des disques SFA sont faits sous un cabinet de flux laminaire.

2.4.5.2 Mesure de la distance de séparation (D)

Premièrement, les disques cylindriques sur lesquels reposent les substrats sont disposés à l'intérieur de la boîte SFA, selon la géométrie de cylindre croisé (localement équivalente à la géométrie d'une sphère avec une surface plane). Le disque supérieur est fixé à un support qui

reste immobile tout au long de l'expérience. Le disque inférieur est fixé sur un support qui, lui, repose sur une série de ressorts : un ressort permettant la mesure de la force et un ressort hélicoïdal permettant un déplacement différentiel de la surface inférieure (**Figure 2.7**). La vitesse de déplacement des surfaces est contrôlée par une série de micromètres (grossier et fin).⁵⁰ Ce système de déplacement permet de parcourir des distances à l'échelle nanométrique avec une grande précision.^{47,50} Le déplacement vertical de la surface inférieure est dû à la rotation de la vis micromètre en contact avec le ressort hélicoïdal et le moteur. Une vis micrométrique, placée au niveau supérieur de la boîte, permet les déplacements macroscopiques.^{29,47}

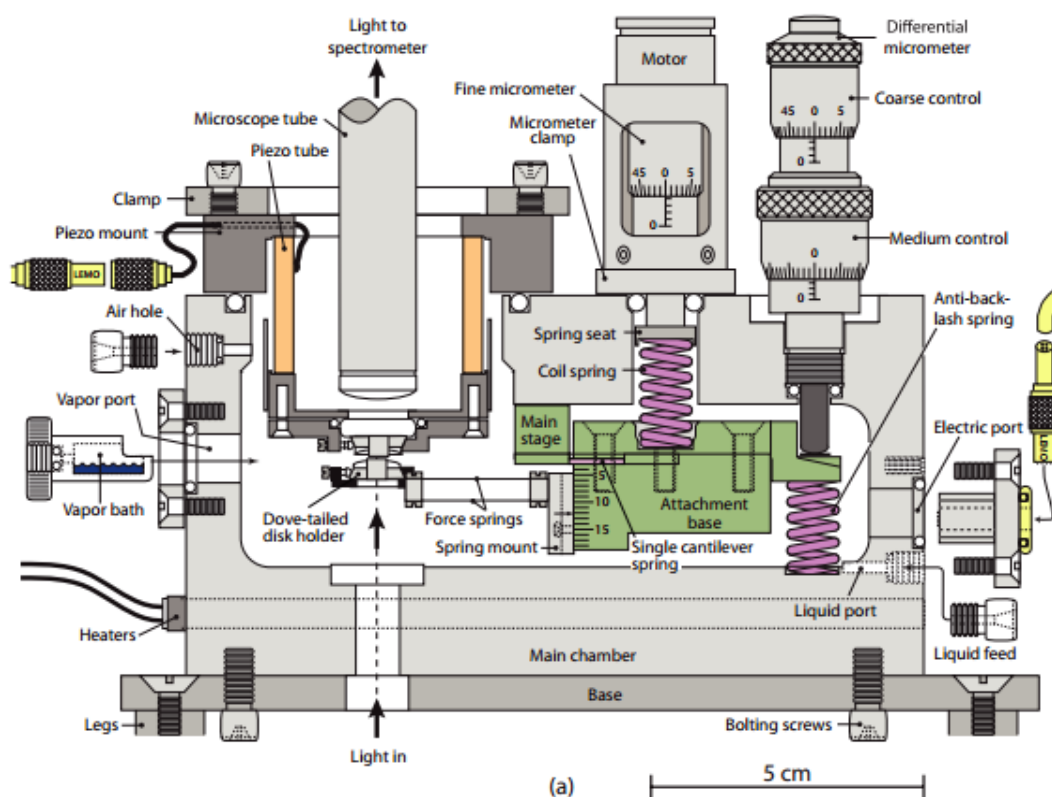


Figure 2.7. Illustration de l'appareil de mesure de forces de surface, SFA 2000 utilisé pour la mesure de la force en fonction de la distance de séparation et pour l'évaluation du frottement entre surfaces recouvertes pour le copolymère PS-b-PANa. Image reproduite avec permission.⁵¹

Une lumière blanche est envoyée perpendiculairement aux surfaces. Elle est réfléchiée entre les couches d'argent déposées sur le mica avant d'être envoyée vers le spectrophotomètre où elle est séparée en différentes longueurs d'ondes.^{52,53} Seules les longueurs d'ondes qui satisfont à la condition d'interférence constructive sont transmises. Ces franges sont connues comme les *franges d'ordre chromatique égal* (franges FECO). Le système symétrique, composé de deux pièces de mica de même épaisseur, facilite la conversion des valeurs de la longueur d'onde en distance de séparation. La distance entre les surfaces est donnée par l'équation 2.2.⁵⁴

$$\tan(2\pi\mu D/\lambda_n^D) = \frac{2\bar{\mu} \sin[\pi(1 - \frac{\lambda_n^D}{\lambda_{n-1}^D})/(1 - \frac{\lambda_n^D}{\lambda_{n-1}^D})]}{(1 + \bar{\mu}^2) \cos[\pi(1 - \frac{\lambda_n^D}{\lambda_{n-1}^D})/(1 - \frac{\lambda_n^D}{\lambda_{n-1}^D})] \pm (\bar{\mu}^2 - 1)} \quad 2.2$$

Le signe (+) s'utilise avec les franges d'ordre impair (n) et le signe (-) pour celles d'ordre pair (n-1) où :

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_{mica}}{\mu} \quad 2.3$$

μ_{mica} est l'indice de réfraction du mica pour une longueur d'onde λ_n^D et μ est l'indice de réfraction du milieu entre les surfaces à λ_n^D .⁵⁴

Lorsque les surfaces ne sont pas en contact, les franges apparaissent courbées et correspondent à la géométrie du système (cylindres croisés). Lorsqu'il y a contact adhésif entre les deux surfaces, les franges s'aplatissent à cause de la déformation élastique des substrats (incluant la colle). Chaque expérience utilisant le SFA débute avec la mesure du contact entre les deux surfaces de mica nu. La mesure s'effectue à l'air et elle correspond à la distance de séparation zéro.^{47,55}

2.4.5.3 Mesure de la force normale d'interaction

La force normale entre les surfaces est mesurée par la déflexion du ressort inférieur. Pour de grandes distances de séparation, lorsqu'il n'y a pas de force entre les surfaces, le déplacement de la surface inférieure correspond au déplacement imposé par la vis micrométrique. Pour des distances de séparation pour lesquelles il existe des forces d'interaction (répulsives ou attractives), le déplacement imposé n'est plus égal au changement dans la distance de séparation entre les deux surfaces. Ce dernier résulte d'une déflexion du ressort qui varie selon la nature de la force. Par exemple, la **Figure 2.8** représente une force attractive.

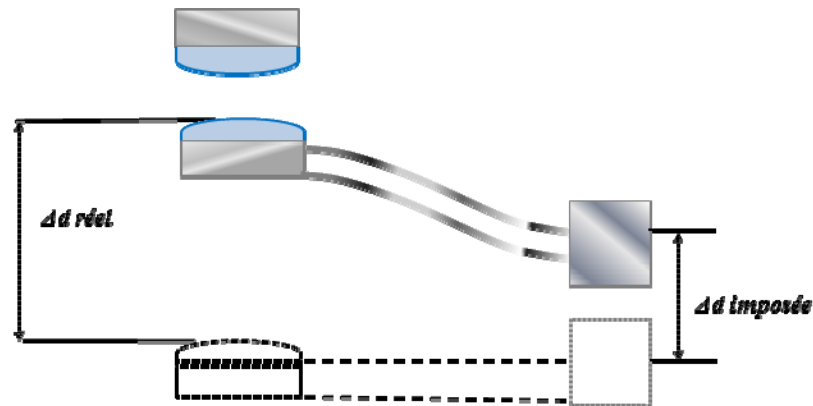


Figure 2.8. Illustration du déplacement des surfaces SFA selon la force d'interaction.

La différence entre le déplacement imposé par le micromètre et le déplacement réel permet de calculer la force entre les surfaces grâce à l'équation suivante:^{56,57}

$$\Delta F(D) = k(\Delta d_{\text{imposée}} - \Delta d_{\text{réel}}) \quad 2.4$$

La constante de raideur du ressort plat k est mesurée avant les expériences. Des petits poids de masse connue (m) sont placés sur le support et la déflexion du ressort ($N.m^{-1}$) est mesurée. La constante k est calculée avec l'équation suivante:

$$k = \frac{mg}{d} \quad (N.m^{-1}) \quad 2.5$$

m est la masse (Kg), g la gravité ($m.s^{-2}$) et d la déflexion (m).

La résolution dans la mesure de la force dépend de la constante de raideur du ressort et de la résolution dans la mesure de D .^{58,59}

2.4.5.4 Mesure du frottement

Différents dispositifs peuvent être utilisés avec le SFA afin d'imposer un déplacement relatif et parallèle entre les deux surfaces. Pour notre étude, nous avons utilisé un dispositif muni d'une vis micrométrique activée par un moteur. Le frottement entre les deux surfaces recouvertes par les brosses du polyélectrolyte est le résultat du déplacement horizontal du support supérieur sur la surface inférieure. Le mouvement horizontal est fait à l'aide d'un moteur. La surface supérieure est supportée sur une série de ressorts plats verticalement placés comme illustré à la **Figure 2.9**. Les ressorts verticaux, portant des jauges de contrainte, sont connectés à la surface supérieure. Ces jauges de contrainte permettent la mesure de la force latérale en fonction de la déflexion des ressorts latéraux. La force de frottement, générée par le déplacement entre les surfaces, peut être calculée par une calibration en mesurant la tension (voltage) du circuit des jauges en fonction d'une force connue (poids). Le frottement entre les surfaces recouvertes par les brosses du polyélectrolyte est réalisé par cycles. Un cycle est la combinaison des déplacements dans les deux sens, sous la même vitesse et la même force normale appliquée. La surface inférieure se trouve déposée sur le support permettant la mesure de la force normale. Les mesures de la force normale et latérale peuvent être enregistrées simultanément.⁴⁸

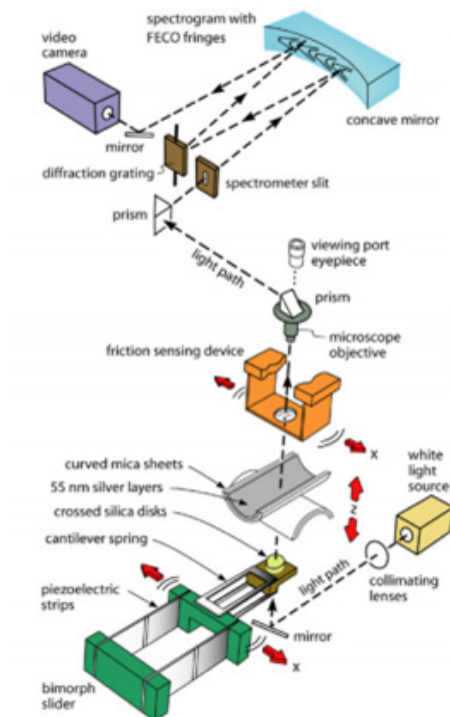


Figure 2.8. Schéma représentatif du déplacement des surfaces pendant la détermination du frottement entre deux substrats, en utilisant l'appareil de forces de surface, SFA. Image reproduite avec permission.⁵¹

2.5 Références

- (1) Thomas, S.; Joseph, K.; Malhotra, S. K.; Goda, K.; Sreekala, S. *Polymer Composites, Macro- and Microcomposites*; Wiley, 2012.
- (2) Kesler, T. L. *Geology and Mineral Deposits of the Cartersville District, Georgia*; U.S. Government Printing Office, 1950.
- (3) Senden, T. J.; Ducker, W. A. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1992**, 8, 733.
- (4) Balmer, T. E.; Christenson, H. K.; Spencer, N. D.; Heuberger, M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, 24, 1566.
- (5) Somasundaran, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Taylor & Francis, 2006.
- (6) Kiriya, A.; Gorodyska, G.; Minko, S.; Stamm, M. *Polymer Preprints* **2004**, 45.
- (7) Ostendorf, F.; Schmitz, C.; Hirth, S.; Kuhnle, A.; Kolodziej, J. J.; Reichling, M. *Nanotechnology* **2008**, 19, 305705.
- (8) Chai, L.; Klein, J. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, 25, 11533.
- (9) Okusa, H.; Kurihara, K.; Kunitake, T. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1994**, 10, 3577.
- (10) Parker, J. L.; Cho, D. L.; Claesson, P. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, 6121.
- (11) Liberelle, B.; Banquy, X.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, 24, 3280.
- (12) Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, 24, 1550.
- (13) Kim, S.; Christenson, H. K.; Curry, J. E. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2002**, 18, 2125.
- (14) Tripp, C. P.; Hair, M. L. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 5693.
- (15) Bao, C.; Tang, S.; Horton, J. M.; Jiang, X.; Tang, P.; Qiu, F.; Zhu, L.; Zhao, B. *Macromolecules* **2012**, 45, 8027.
- (16) Wu, J.-C.; Wang, Y.; Chen, C.-C.; Chang, Y.-C. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6148.

- (17) Zhou, W.; Zhang, Y.; Li, X.; Yuan, S.; Jin, Z.; Xu, J.; Li, Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6963.
- (18) Hussein, G. A.; Peacock, J.; Sathyapalan, A.; Zilch, L. W.; Asplund, M. C.; Sevy, E. T.; Linford, M. R. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 5169.
- (19) Hoffmann, C.; Tovar, G. E. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 427.
- (20) Li, F.; Balastre, M.; Schorr, P.; Argillier, J. F.; Yang, J.; Mays, J. W.; Tirrell, M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22*, 4084.
- (21) Qian, L.; Charlot, M.; Perez, E.; Luengo, G.; Potter, A.; Cazeneuve, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 18608.
- (22) Dahlgren, M. A. G.; Hollenberg, H. C. M.; Claesson, P. M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1995**, *11*, 4480.
- (23) Feiler, A.; Plunkett, M. A.; Rutland, M. W. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 4173.
- (24) Plunkett, M. A.; Feiler, A.; Rutland, M. W. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 4180.
- (25) Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2000**, *16*, 4286.
- (26) Dahlgren, M. A. G.; Claesson, P. M.; Audebert, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *166*, 343.
- (27) Milojka, G.; Gerhard, S.; Wolfgang, G.; Reiterer, A.; Stefanie, T. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, *181*, 279.
- (28) Janssen, D.; De Palma, R.; Verlaak, S.; Heremans, P.; Dehaen, W. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 1433.
- (29) Decker, E. L.; B. Frank, B.; Suo, Y.; S. Garoff, S. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, *156*, 177.
- (30) Bracco, G.; Holst, B. *Surface Science Techniques*; Springer, 2013.
- (31) Guilizzone, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *364*, 230.
- (32) Chang, K.-C.; Chiang, Y.-W.; Yang, C.-H.; Liou, J.-W. *Tzu Chi Medical Journal* **2012**, *24*, 162.
- (33) Stylianou, A.; Yova, D. *Materials Science and Engineering: C* **2013**, *33*, 2947.

- (34) Hölscher, H. In *Encyclopedia of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer Netherlands: 2012, p 99.
- (35) Boussu, K.; Van der Bruggen, B.; Volodin, A.; Snauwaert, J.; Van Haesendonck, C.; Vandecasteele, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286*, 632.
- (36) Spencer, A.; Dobryden, I.; Almqvist, N.; Almqvist, A.; Larsson, R. *Tribology International* **2013**, *57*, 242.
- (37) Méndez-Vilas, A.; Bruque, J. M.; González-Martín, M. L. *Ultramicroscopy* **2007**, *107*, 617.
- (38) Engstroem, S.; Baeckstroem, K. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1987**, *3*, 568.
- (39) Benjamins, J.-W.; Thuresson, K.; Nylander, T. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, *21*, 149.
- (40) Lanza, F.; Ceccarini, A.; Papoff, P. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1997**, *52*, 113.
- (41) Cantle, J. E. *Atomic Absorption Spectrometry*; Elsevier Science, 1986.
- (42) Csuros, M.; Csuros, C. *Environmental Sampling and Analysis for Metals*; Taylor & Francis, 2002.
- (43) Hamilton, R. J.; Cast, J. *Spectral Properties of Lipids*; Sheffield Academic Press, 1999.
- (44) Brown, L.; Holme, T. *Chemistry for Engineering Students*; Cengage Learning, 2014.
- (45) Welz, B.; Sperling, M.; Resano, M. *Atomic Absorption Spectrometry*; Wiley, 2008.
- (46) Perez, E.; Li, F.; Taresté, D.; Pincet, F. *Cellular and Molecular Bioengineering* **2008**, *1*, 240.
- (47) Anderson, T. H.; Donaldson, S. H.; Zeng, H.; Israelachvili, J. N. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 14458.
- (48) Faghihnejad, A.; Zeng, H. In *Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication*; John Wiley & Sons, Inc.: 2013, p 1.
- (49) Parsegian, V. A. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1995**, *11*, 1047.

- (50) Greene, G. W.; Lee, D. W.; Yu, J.; Das, S.; Banquy, X.; Israelachvili, J. N. In *Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication*; John Wiley & Sons, Inc.: 2013, p 83.
- (51) Israelachvili, J.; Min, Y.; Akbulut, M.; Alig, A.; Carver, G.; Greene, W.; Kristiansen, K.; Meyer, E.; Pesika, N.; Rosenberg, K.; Zeng, H. *Reports on Progress in Physics* **2010**, 73, 036601.
- (52) Alig, A. R. G.; Gourdon, D.; Israelachvili, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 111, 95.
- (53) Horn, R. G.; Israelachvili, J. N. *The Journal of chemical physics* **1981**, 75, 1400.
- (54) Tadmor, R.; Chen, N.; Israelachvili, J. N. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 264, 548.
- (55) Heuberger, M. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 1700.
- (56) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1978**, 74, 975.
- (57) Leckband, D., p 1.
- (58) Banquy, X.; Zhu, X. X.; Giasson, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 12208.
- (59) Banquy, X.; Charraut, E.; Giasson, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, 9721.

CHAPITRE 3

Résultats et discussion

Les résultats présentés dans ce chapitre suivent l'ordre de préparation des surfaces. Une discussion est abordée pour chaque étape de préparation et de caractérisation des surfaces.

3.1 Caractérisation des substrats et greffage de polystyrène (PS)

Avant de commencer le greffage, les substrats du greffage (le mica et la silice) sont caractérisés afin d'évaluer leurs propriétés de surface. Une fois que le greffage est effectué, ces nouvelles propriétés sont comparées à celles de la surface initiale. Dans la **Figure 3.1**, sont regroupées les analyses de la topographie des substrats avant (**Figure 3.1a et 3.1b**) et après (**Figure 3.1c et 3.1d**) le greffage de la couche de PS. La surface des substrats est initialement de faible rugosité. Après le greffage des chaînes de PS, la rugosité des surfaces augmente légèrement. Le dépôt des chaînes de PS se fait de façon homogène, comme l'illustrent les images obtenues par AFM. La surface finale est relativement lisse. La topographie et la rugosité obtenues après le greffage des chaînes de PS ressemblent à celles rapportées dans la littérature.^{1,2} Une monocouche de PS de masse moléculaire identique a été greffée sur les mêmes substrats et dans les mêmes conditions (méthode de greffage, concentration et temps d'immersion).

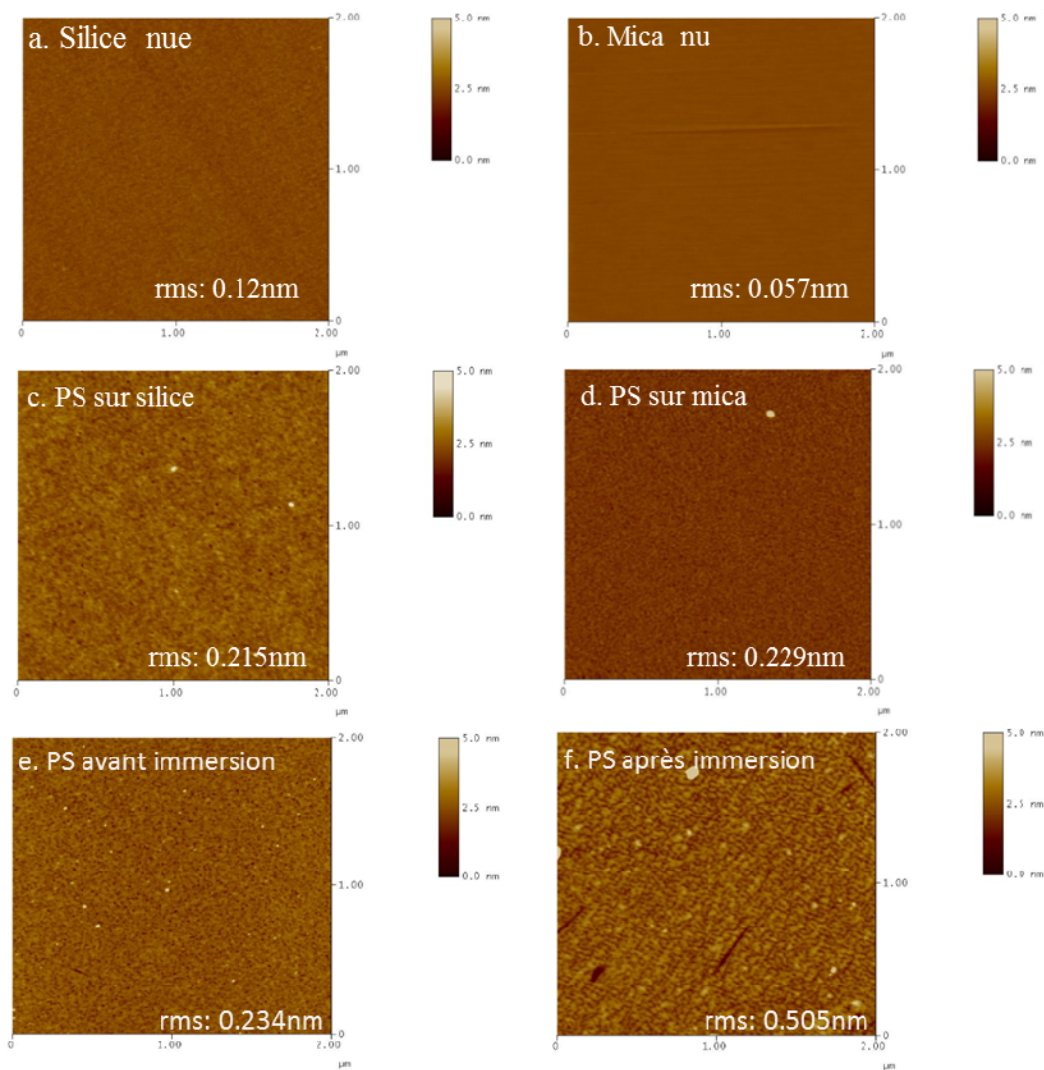


Figure 3.1. Images AFM de la silice activée **(a)** et du mica fraîchement clivé **(b)** sans aucun greffage. Les mêmes substrats sont présentés après le greffage de polystyrène (PS) **(c et d)**. La topographie de la monocouche de PS sur la silice avant **(e)** et après 30 h d’immersion dans l’eau **(f)** est également présentée. Les images AFM sont prises à l’air, en mode de contact intermittent.

Les angles de contact de l’eau et l’épaisseur de la monocouche après le greffage sont présentés dans le **Tableau 3.1**. Après son activation, la surface des substrats (mica et silice), devient énergétiquement active et leur angles de contact sont près de zéro. Après la greffage de PS, l’angle de contact est supérieur à 85° démontrant ici que le greffage est réussi.

Le **Tableau 3.1** montre aussi les résultats de l'étude de stabilité de la monocouche de PS dans l'eau (greffage sur la silice), dans le toluène et dans les solutions de pH extrême. Les résultats montrent que la monocouche de PS est stable dans les conditions évaluées car les mesures de l'épaisseur de la couche et de l'angle de contact ne montrent pas de variations significatives après l'immersion dans les différents solvants.

Tableau 3.1 Caractérisation des substrats après le greffage du PS et du copolymère PS-b-PANa/PS

1. Monocouche hydrophobe de PS					
	Angle de contact		Épaisseur (nm)		
	Mica	Silice	Mica ¹	Silice ²	Mica ³
Après le greffage du PS	88 ± 4° (n=10)	93 ± 3° (n=20)	2.9 ± 0.5 (n=20)	3.7 ± 0.5 (n=20)	3.1 ± 0.1
1.2 Stabilité de la monocouche hydrophobe de PS					
	Angle de contact	Épaisseur (nm)		N° d'échantillons	
	Silice	Mica	Silice		
À l'air avant l'immersion	91 ± 3	-----	3.1 ± 0.5	n=1	
Après 30 h d'immersion dans l'eau	-----	-----	2.2 ± 0.6		
Sec à l'air après 24 h sous cabinet flux laminaire	90 ± 2	-----	2.6 ± 0.4		
À l'air avant l'immersion	-----	2.7 ± 0.2	-----	n=1 ^(a)	
À l'air après 4 h d'immersion dans le toluène	-----	3.1 ± 0.2	-----		
Après 4 h d'immersion au pH 11.0	-----	3.1 ± 0.2	-----		
À l'air avant l'immersion	-----	2.3 ± 0.2	-----	n=1 ^(b)	
À l'air après 4 h d'immersion dans le toluène	-----	2.3 ± 0.1	-----		
Après 4 h d'immersion au pH 2.0	-----	2.1 ± 0.3	-----		
2. Copolymère PS-b-PANa					
2. 1 Monocouche du copolymère greffée sur PS (silice)					
PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ / PS	Angle de contact	Épaisseur nm)			
	88 ± 10 (n=13)	5.5 ± 1.4 (n=11)			
	PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ / PS	84 ± 6 (n=11)	4.6 ± 0.9 (n=16)		
2. 2 Monocouche du copolymère greffée sur la silice activée					
PS/PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉	Angle de contact	Épaisseur (nm)			
	76 ± 5° (n=1)	12 ± 1 (n=1)			
	PS/PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆	65 ± 7° (n=1)	7 ± 2 (n=1)		

Mesure obtenue à l'aide du SFA (mur dur) ⁽¹⁾, de l'ellipsomètre ⁽²⁾ et de l'AFM ⁽³⁾. (a) et (b) provenant de deux échantillons différents préparés à partir d'une même expérience. N°= nombre d'échantillons.

L'épaisseur de la monocouche hydrophobe du PS a été également déterminée à l'aide de l'AFM. Avant le greffage, une partie de la surface du mica a été masquée à l'aide d'un autre morceau du mica. Le morceau utilisé comme couverture est placé sur la surface du mica afin de la protéger et d'éviter le greffage de chaînes sur cette zone. Le greffage se déroule selon la procédure décrite à la **section 2.3.1**. Après le greffage et le rinçage de l'échantillon, le morceau du mica qui servait de couche protectrice est retiré. La différence de hauteur entre la surface masquée et celle non masquée correspond à l'épaisseur de la monocouche (**Figure 3.2**).

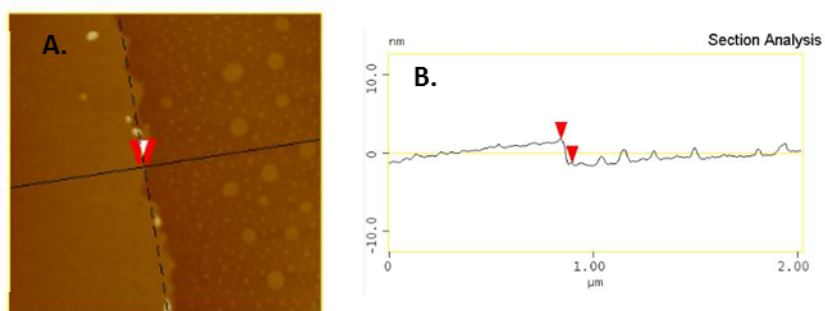


Figure 3.2. Image montrant la différence de hauteur entre la surface du mica masqué partiellement et la surface non couverte (**Figure 3.2 A**). La différence de hauteur correspond à l'épaisseur de la couche de PS greffée (**Figure 3.2 B**). Les images ont été obtenues à l'air, en mode de contact intermittent.

Les valeurs d'épaisseurs obtenues par ellipsométrie, par AFM et par SFA (**Tableau 3.1**) sont comparées avec les tailles caractéristiques du PS reportées dans le **Tableau 3.2**. Les valeurs théoriques sont calculées selon les **équations 1.3 à 1.5**. L'épaisseur mesurée par ellipsométrie est légèrement plus grande que celle mesurée sur le mica (AFM et SFA). Les valeurs reportées dans le **Tableau 3.1** correspondent à la moyenne d'un nombre de 20 échantillons analysés. Ces valeurs sont comparables avec le R_g du PS et suggère la présence d'une seule monocouche de PS.

Tableau 3.2 Taille caractéristique des chaînes du polystyrène (PS) et du copolymère PS-b-PANa.

Identification du polymère		Taille en nm			
		R_g	$R_{\text{collapsé}}$	$R_{\text{gonflé}}$	L_C
PS (PI: 1.06) M_n (g/mol) 12 500	PS (N=76)	2.1	2.2	8.1	9.4
PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ (PI: 1.25) M_n (g/mol) 3500-b-15 000	PS (N=33)	1.4	1.7	4.9	4.1
	PANa (N=159)	1.3	1.2	5.4	19.6
PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ (PI: 1.09) M_n (g/mol) 10 900-b-28 1600	PS (N=104)	2.5	2.8	9.7	12.8
	PANa (N=2996)	5.7	3.7	31.2	369.1

Les valeurs sont calculées en utilisant les **équations 1.2 – 1.4** avec une taille de monomère, $b=0.6$ nm pour le PS^{3,4} et 0.256 nm pour le PANa.^{5,6} N = unités de répétition pour chaque bloc. L_C : la longueur de contour calculée selon l'**équation 1.5**.

Le greffage de chaînes du PS requiert des conditions anhydres très strictes. Si ces conditions ne sont pas respectées, des surfaces hétérogènes sont formées. Les contaminants, provenant de l'air ambiant, des solvants ou des matériaux, diminuent l'interaction entre le substrat et les chaînes du polymère provoquant le démouillage (**Figure 3.3**).

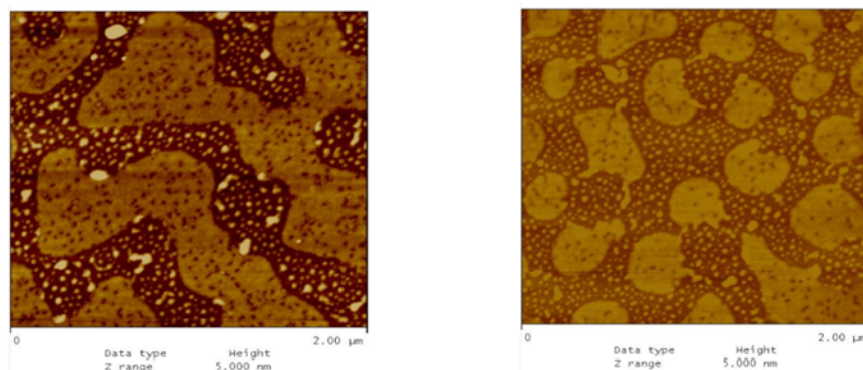


Figure 3.3. Images caractéristiques du démouillage de polystyrène à la surface. Images obtenues à l'air (2 μ m x 2 μ m), en mode de contact intermittent.

3.2 Stabilité sur la monocouche hydrophobe du PS

La liaison chimique qui maintient la monocouche hydrophobe doit être stable lors des tests de compression et de frottement, sous différentes conditions de pH et de force ionique, car elle sert d'ancrage pour le copolymère amphiphile. La stabilité de la liaison chimique garantit la stabilité de la monocouche pendant les analyses. Une instabilité au niveau de la couche du PS se traduit directement par une variation de la densité du greffage du copolymère. La stabilité de la couche du PS a été évaluée dans trois conditions : dans l'eau, dans le toluène et en milieu aqueux à pH acide et basique.

Stabilité dans l'eau : la surface du substrat recouverte par polystyrène est caractérisée (angle de contact, épaisseur par ellipsométrie et topographie) avant d'être immergée. Ensuite, le substrat est immergé dans une cellule contenant l'eau milliQ. Après 30 h d'exposition, l'échantillon est sorti de la cellule et séché sous un flux laminaire pendant 24 h. Ensuite la surface du substrat est évaluée à nouveau afin d'identifier les modifications importantes de la monocouche hydrophobe. La topographie de surface des échantillons avant (**Figure 3.1e**) et après l'immersion (**Figure 3.1f**) et l'épaisseur de la couche greffée (**Tableau 3.1**) ne montrent pas de changements importants, ce qui suggère que la liaison covalente formée entre le substrat et le groupement fonctionnel du PS est stable dans l'eau, pour une durée de 30 h. L'eau est un mauvais solvant pour les chaînes de PS. Les interactions entre le solvant et le PS ne sont pas favorables et les chaînes se trouvent dans un état collapsé. C'est la raison pour laquelle une différence d'épaisseur de la monocouche de PS dans l'eau est observée : avant l'immersion, l'épaisseur peut osciller entre 2.6 nm et 3.7 nm et après l'immersion, cette valeur se retrouve entre 2.2 nm et 3.0 nm. L'angle de contact reste stable avant et après l'exposition. Également, la topographie de surface est la même avant et après l'immersion, démontrant la stabilité de la monocouche de PS. Cependant, la rugosité à la surface est plus importante après l'immersion dans l'eau (mauvais solvant), comme il a été démontré par Minko.⁷

Stabilité dans le toluène : la stabilité dans le toluène, un bon solvant pour les chaînes du PS, a été également évaluée à l'aide du SFA, en mesurant l'épaisseur de la couche de PS avant et après leur immersion. Deux paires d'échantillons préparées indépendamment ont été analysées. Une première mesure à l'air, sur trois endroits différents, a été faite sur chaque paire. Ensuite, chaque paire des échantillons a été mis en contact avec le toluène pendant 4 h (à l'aide de soxhlet). Par la suite, les échantillons ont été séchés sous un cabinet de flux laminaire pendant 30 min, avant d'être replacés à l'intérieur de la boîte SFA, pour une nouvelle mesure de l'épaisseur de la couche de PS (à l'air). Comme il est décrit dans le **Tableau 3.1** l'épaisseur de la couche de PS reste inchangée après l'exposition au toluène, ce qui suggère que les chaînes sont fortement attachées au substrat.

Stabilité dans une solution de pH acide et basique : en utilisant les mêmes substrats exposés au toluène, la stabilité de la monocouche de PS a été évaluée à pH acide ou basique. Chaque paire d'échantillons a été exposée à l'une des deux solutions: pH 2.0 ou pH 11.0, préparées en utilisant NaOH 1 mM ou HCl 1.0 N. Quelques gouttes de la solution ont été mises entre les surfaces et un temps de repos de 4 h a été alloué afin de stabiliser le système. Pour éviter l'évaporation de la solution de pH, un contenant avec environ 5 mL d'eau a été placé à l'intérieur de la boîte SFA. Après 4 h, les surfaces ont été rapprochées et l'épaisseur de la monocouche a été mesurée sur trois contacts différents. L'épaisseur enregistrée dans le **Tableau 3.1** correspond à la moyenne des trois mesures sur la même surface. La stabilité des chaînes à pH 2.0 et à pH 11.0 montre que la couche du PS offre une protection contre l'hydrolyse de la liaison Si-O-Si.

3.3 Greffage du copolymère poly (styrène - b - acrylate de sodium) PS-b-PANa

Étant donné que les copolymères PS-b-PANa se comportent comme surfactants, ils peuvent aussi former des micelles. L'objectif premier était de solubiliser le copolymère et de greffer

une monocouche homogène afin d'éviter des concentrations élevées qui auraient favorisé la formation d'agrégats à la surface.⁸⁻¹¹

3.3.1 Solubilisation du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉

Astafieva et coll¹² ont décrit la technique de solubilisation du copolymère PS-b-PANa. Le copolymère était solubilisé dans une solution tampon (phosphate de sodium) pH 9.0, qui était chauffée à 100 °C pendant 24 h.

La solubilité du copolymère PS-b-PANa dans divers solvants autres que l'eau (rapportée dans le **Tableau 3.3**) a été évaluée. Trois conditions de solubilisation ont été choisies: avec agitation, avec sonication et avec chauffage de la solution. Les paramètres évalués sont décrits dans le **Tableau 3.3**. Selon la concentration et la masse molaire du copolymère, différents résultats de solubilité ont été obtenus. Le copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉ a été solubilisé en utilisant l'eau basique (pH 9.0, ajoutée avec NaOH 1 mM), une méthode similaire à celle décrite par Astafieva et coll.¹² Afin d'éviter la présence excessive de sel dans la solution du greffage, nous avons modifié la procédure de solubilisation. Pour modifier le pH, le tampon phosphate a été remplacé par le NaOH ou par le KOH. Le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆, qui a un bloc hydrophile beaucoup plus important, a été solubilisé dans l'eau sans l'ajout du modificateur du pH (NaOH ou KOH).

Dès que le copolymère a été solubilisé, une série de solutions de différentes concentrations ont été préparées et évaluées afin de déterminer la concentration micellaire critique (CMC). Elle a été comparée avec les valeurs rapportées dans la littérature.¹² Pour cela, la tension superficielle des solutions du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉, aux concentrations comprises entre 10⁻⁴ M et 10⁻¹² M a été mesurée à l'aide du tensiomètre. Pour toutes les concentrations analysées, les valeurs de la tension superficielle ressemblent à celles de l'eau à 25 °C, c'est-à-dire 72.0 mN. m⁻¹.¹³ L'intervalle des concentrations et celui des résultats de la tension superficielle sont similaires pour le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ (moyenne: 72,9 mN.m⁻¹). En absence d'un résultat expérimental de la CMC, la concentration en copolymère pour la solution de greffage a été choisie avec un facteur 10 fois plus faible que celle de la CMC publiée par Astafieva et coll¹², afin de s'assurer que les chaînes du copolymère se retrouvent isolées.

Tableau 3.3 Test de solubilisation du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉

Solvants	Agitation ⁽¹⁾	Sonication ⁽²⁾	Chauffage 1 ⁽³⁾	Chauffage 2 ⁽⁴⁾	Résultat
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	+	+			I
Diméthylformamide (DMF)	+	+			I
Toluène	+	+			I
Chloroforme	+	+			I
Méthanol	+	+			I
Éthanol	+	+			I
Hexane	+	+			I
Acétone	+	+			I
Acétone : Eau pH 9.0 (1:1)	+	+		+	I
DMF : Eau pH 9.0 (8:2)	+	+		+	I
DMF : Eau pH 9.0 (2:8)	+	+		+	I
Eau milliQ ^(a)	+	+	+		I
Eau pH 9.0 ^(b)	+		+		S

(1) $t \geq 48$ h;

(2) $t \geq 2$ h;

(3) $T = 100$ °C ;

(4) $t \geq 24$ h; $T = 40$ °C; $t \leq 2$ h.

+ Conditions testées. **I** : insoluble. **S** :Soluble. ^(a) La concentration du copolymère était 0.4 mg/mL. ^(b) Le pH de l'eau milliQ a été modifié en utilisant une solution NaOH 1 mM. Pour les autres solvants, la concentration du copolymère est de 0.2 mg/mL.

La CMC varie en fonction du nombre d'unités de répétition de chaque bloc et, plus particulièrement, du rapport PS/PANa (**Tableau 3.4**). Le **Tableau 3.4** inclut seulement les rapports PS/PANa les plus proches de ceux des copolymères en étude. Le rapport PS/PANa du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉ est de 0.21 et celui du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ est de 0.03.

Pour le PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ deux comparaisons peuvent être faites :

a. Avec le copolymère ayant un rapport PS/PANa de 0.03, pour lesquels la CMC varie entre 10^{-6} M et 10^{-7} M.

b. Avec le copolymère ayan un rapport PS/PANa de 0.05, pour lesquels la CMC est 10^{-8} M.

Pour le copolymère de masse molaire plus proche du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆, la CMC varie entre 10⁻⁶ M et 10⁻⁸ M (facteur 100). En contrepartie, pour le copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉ ayant le rapport plus proche (0.22) la CMC varie entre 10⁻⁷ M et 10⁻⁸ M (facteur 10).

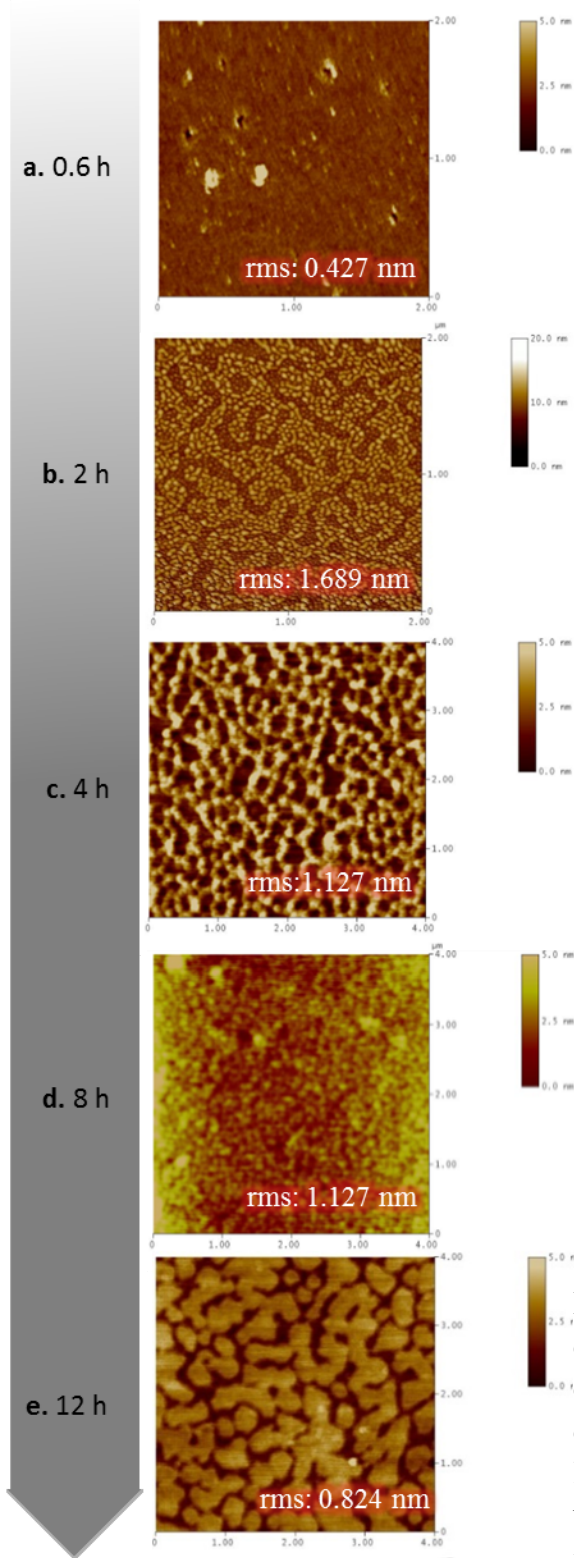
Tableau 3.4 Concentration micellaire critique (CMC) du PS-b-PANa en milieu aqueux en fonction des unités de répétition (Tableau adapté de¹²).

Concentration Micellaire Critique (CMC) pour le rapport PS/PANa				
Unités de répétition		Rapport PS/PANa	CMC ₁ (M)	CMC ₂ (M)
PS	PANa			
11	350	0.03	4.3x10 ⁻⁶	3.4x10 ⁻⁶
23	780	0.03	8.9x10 ⁻⁷	3.5x10 ⁻⁷
86	390	0.22	1.6x10 ⁻⁷	8.9x10 ⁻⁸
110	2360	0.05	5.7x10 ⁻⁸	4.1x10 ⁻⁸

3.3.2 Greffage du copolymère et caractérisation des substrats

Les conditions de greffage de polyélectrolytes rapportées dans la littérature varient en fonction des caractéristiques physicochimiques des macromolécules.¹⁴⁻²⁰ La concentration, le temps d'immersion et la vitesse d'évaporation de la solution (l'effet de l'humidité sur l'organisation des chaînes) ont été les paramètres à évaluer. Pour une concentration donnée, des temps d'immersion compris entre 0.6 h et 12 h ont été étudiés. Un temps supérieur à 12 h peut favoriser la formation d'agrégats à la surface. Le pH de la solution de greffage est de 6.5±0.5. La topographie de la couche observée par AFM (**Figure 3.5. 1a-1e**) montre que, pour un temps d'exposition ou d'immersion plus élevé, la surface devient plus homogène, avec un taux de recouvrement plus important. Cela suggère que le processus d'auto-assemblage est lent et qu'un temps d'immersion de 12 h est nécessaire pour avoir un recouvrement complet de la surface.

1. Effet du temps d'immersion
Conc. 1×10^{-8} M. Évaporation rapide



2. Effet de la vitesse d'évaporation et d'ions. Conc. 1×10^{-8} M.

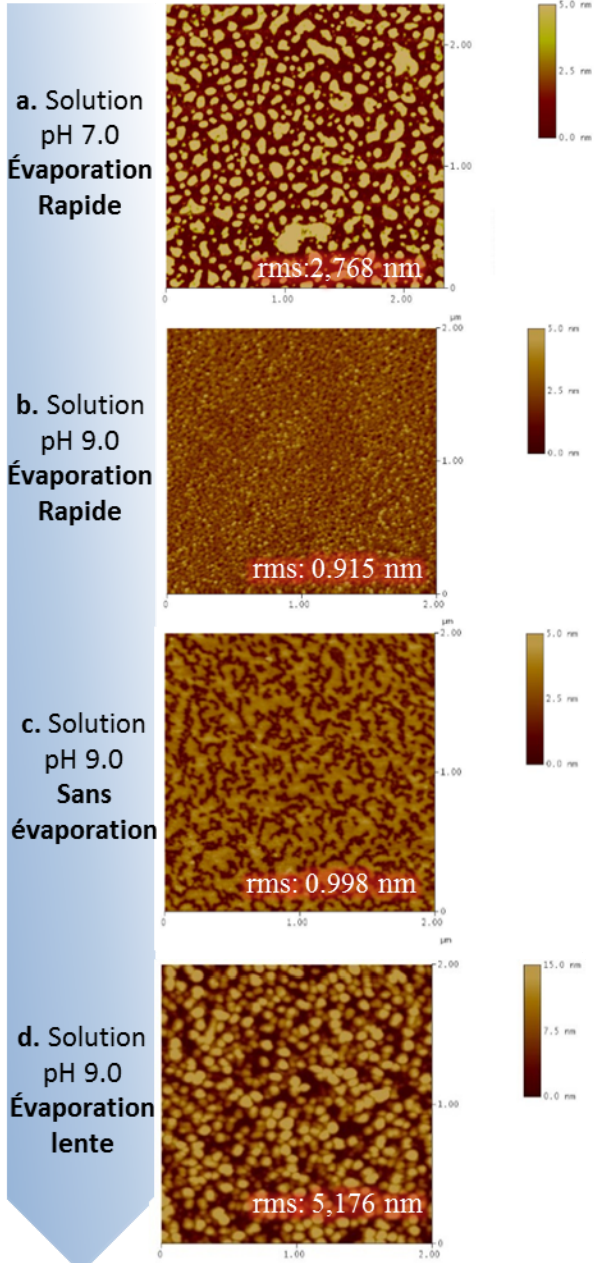


Figure 3.4. Images de la topographie de surface des substrats préparés avec différents temps d'immersion (1a-1e). L'effet de l'augmentation du pH de la solution du greffage (2a et 2b) et l'effet de la vitesse d'évaporation du solvant pour un temps d'immersion de 12 h sont présentés. Les images sont prises à l'air, en mode de contact intermittent.

La force ionique est un paramètre critique dans le processus d'auto-adsorption de macromolécules chargées. Des études faites sur le greffage ont démontré l'importance de l'ajout de sel afin de réussir le greffage de macromolécules à la surface des substrats rigides.^{21,22} La présence de sel écrante les forces de répulsions intramoléculaires et intermoléculaires des chaînes de polymères. Des quantités de sel très variables sont ajoutées pour minimiser la répulsion électrostatique et pour diminuer la distance entre les points d'ancrage (augmentant la densité de greffage). L'ajout d'un modificateur de pH (NaOH ou KOH) peut avoir le même effet que l'ajout de sel, car les co-ions et les contre-ions se retrouvent dans la solution de greffage. Zhang et coll²² ont étudié l'adsorption du copolymère poly(tertbutylstyrene)-b-sodium poly(styrenesulfonate) (PtBS-b-NaPSS) sur la silice en solution aqueuse, en absence et en présence de sel. Les auteurs ont évalué la densité de greffage en fonction de la concentration de NaCl. Lorsque l'adsorption est faite dans l'eau, le copolymère ne se greffe pas à la surface, mais en utilisant une concentration de 1 M de NaCl, la densité de greffage augmente significativement. Un sel divalent comme le Ca_2Cl montre une meilleure efficacité de greffage.

Nous avons évalué l'effet de l'ajout de sel dans la solution du greffage. La concentration de la solution du copolymère a été maintenue à 10^{-8} M avec un temps d'immersion de 12 h. Les effets du pH, de la vitesse d'évaporation et de la force ionique (ajout de NaCl) sur une série d'échantillons (**Figure 3.4: 2a-2e**) ont été étudiés. Les résultats montrent que le pH a un effet sur la topographie (**Figure 3.4: 2a et 2b**). Pour un pH élevé, la surface semble avoir un taux de recouvrement plus important et une rugosité plus faible. Cela suggère qu'avec un pH basique, les chaînes de PANa s'adsorbent de façon plus arrangée.

Il a été prouvé que la condition d'évaporation peut avoir un effet important sur l'arrangement des chaînes à la surface.²³ Quand l'adsorption et le recuit sont faits dans une atmosphère saturée par les vapeurs du solvant, des différences dans la topographie sont présentes. Il est probable que la présence de vapeurs produise un meilleur placement des chaînes, et rende la surface plus homogène et lisse. Bousquet, A et coll²⁴ ont montré que la surface d'un substrat recouverte par des polyélectrolytes devient plus hydrophile lorsque le recuit est fait à humidité élevée. Il a été rapporté que l'évaporation rapide peut être défavorable pour l'équilibre des structures de chaîne.²³ Pour le copolymère PS-b-PANa, la vapeur d'eau agit comme un bon

solvant pour le bloc hydrophile. En changeant la pression à l'intérieur du four (activation de la pompe à vide), différentes vitesses d'évaporation du solvant ont été utilisées pour évaluer le greffage à partir des solutions de copolymère à pH 9.0 (en utilisant NaOH 1 mM comme modificateur du pH). Les différentes conditions de greffage étudiées sont les suivantes:

- a. Une évaporation rapide de la solution du greffage sous une pression de 0.8 atm et une température de 120 °C.
- b. Une évaporation lente de la solution du greffage est produite à 1 atm et à une température de 120 °C. La pompe à vide est allumée après l'évaporation complète de la solution à l'intérieur du four. Le recuit s'effectue à 0.8 atm.
- c. Sans évaporation du solvant: les échantillons sont prélevés de la solution après 12 h d'immersion et sont mis au four (à 120 °C) pour le recuit à 0.8 atm.

La topographie de surface des différents substrats est présentée dans la **Figure 3.4: 2b, 2c et 2d**. Parmi les résultats obtenus, la plus grande différence de la topographie est observée pour l'évaporation à 1 atm, où la rugosité augmente considérablement (**Figure 3.4: 2d**). Malgré la légère différence de la topographie entre l'échantillon évaporé à 0.8 atm (**Figure 3.4: 2b**) et celui prélevé de la solution (**Figure 3.4: 2c**), la rugosité entre ces deux échantillons est semblable.

La topographie et la rugosité de la surface ont été à nouveau évaluées sur une série d'échantillons greffés à partir d'une solution de copolymère 10^{-8} M contenant 1 mM de NaCl (pH 7.0). Les résultats du greffage, en présence de sel, suggèrent qu'une vitesse d'évaporation lente permet d'obtenir une surface plus homogène et de faible rugosité (**Figure 3.5a et 3.5b**). Étant donné que les ions dans la solution de greffage (provenant des modificateurs de pH ou de sel) peuvent contribuer à l'écrantage des charges des chaînes du PANa, le greffage à partir d'une solution, en absence de sel (pH 7.0), et avec une évaporation lente du solvant a été évalué. Le but était d'identifier les effets de ces ions sur l'homogénéité du greffage. Lorsque les échantillons sont préparés en absence de sel, le taux de recouvrement est plus faible par rapport à ceux préparés à partir d'une solution 1 mM de NaCl (**Figure 3.5a et 3.5c**). Les deux substrats préparés indépendamment démontrent des caractéristiques semblables (**Figure 3.5c et 3.5d**). Cela suggère la reproductibilité du greffage.

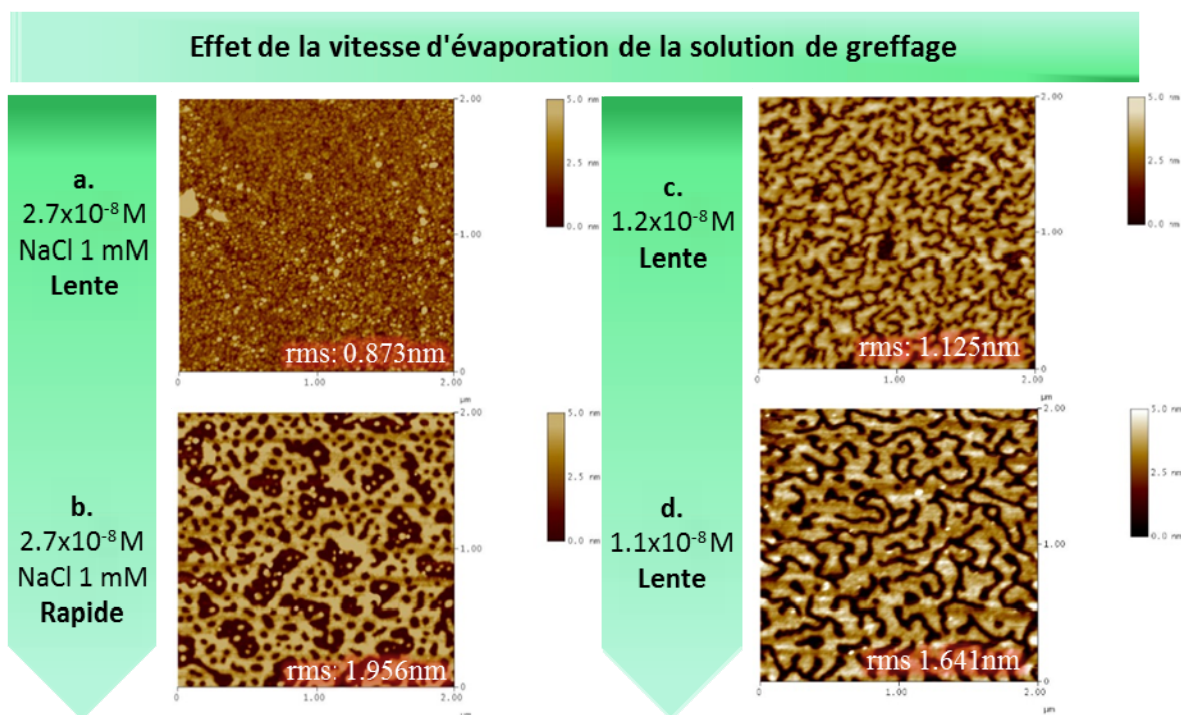


Figure 3.5. Topographie des échantillons du copolymère $\text{PS}_{33}\text{-b-PANa}_{159}/\text{PS}$ préparés sous différentes vitesses d'évaporation : **Lente**: la solution s'évapore sous une pression de 1 atm à 120 °C. Une fois l'évaporation complétée, le vide s'active pour le recuit des échantillons. **Rapide**: Évaporation à 0.8 atm à 120 °C. Solution du greffage avec 1 mM de NaCl (**a** et **b**) et sans ajout de NaCl (**c** et **d**). Images acquises à l'air, en mode de contact intermittent. Pour toutes les figures présentées, la rugosité est mesurée sur une échelle de $2 \times 2 \mu\text{m}$.

Une fois que les conditions du greffage du copolymère $\text{PS}_{33}\text{-b-PANa}_{159}$ ont été optimisées, le greffage du copolymère de masse molaire plus élevée $\text{PS}_{104}\text{-b-PANa}_{2996}$ a été étudié. Les conditions du greffage sont présentées au **Tableau 3.5**. La concentration pour le greffage du copolymère $\text{PS}_{104}\text{-b-PANa}_{2996}$ a été choisie en fonction de la CMC rapportée dans la littérature, pour un ratio PS/PANa similaire. La concentration utilisée se retrouve parmi celles normalement utilisées pour le greffage de polyélectrolytes.¹⁶⁻²⁰

Tableau 3.5 Conditions optimales de greffage du copolymère selon leur masse molaire

Identification	Concentration molaire (M)	Temps d'immersion	Conditions d'évaporation et recuit
PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉	1.1x10 ⁻⁸	12 h	Température 120 °C, évaporation lente (EL). Le recuit à 0.8 atm après l'évaporation du solvant.
PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆	3.9 x10 ⁻⁹		

En utilisant les conditions de greffage décrites dans le **Tableau 3.5**, le copolymère PS-b-PANa, a été greffé sur la monocouche de PS et directement sur la silice activée (sans la monocouche de PS). Lorsque le copolymère est greffé sur la monocouche de PS, la surface obtenue présente une rugosité variable selon la masse moléculaire. Nonobstant la différence en unités de répétition de chaque bloc, pour les deux masses molaires du copolymère, la topographie de surface observée pour le greffage sur la monocouche de PS est similaire (**Figures 3.6: B et C**) et semblable à celle rapportée dans la littérature pour des copolymères en bloc.²⁵⁻²⁹ La rugosité mesurée pour les deux masses molaires du copolymère PS-b-PANa est plus élevée par rapport au greffage d'un copolymère similaire rapporté dans la littérature.² Cette différence peut être reliée au comportement des chaînes en solution. Sur l'échelle de l'échantillon global (1 cm x 1 cm), la topographie du copolymère PS-b-PANa démontre une structure homogène sur toute la surface.

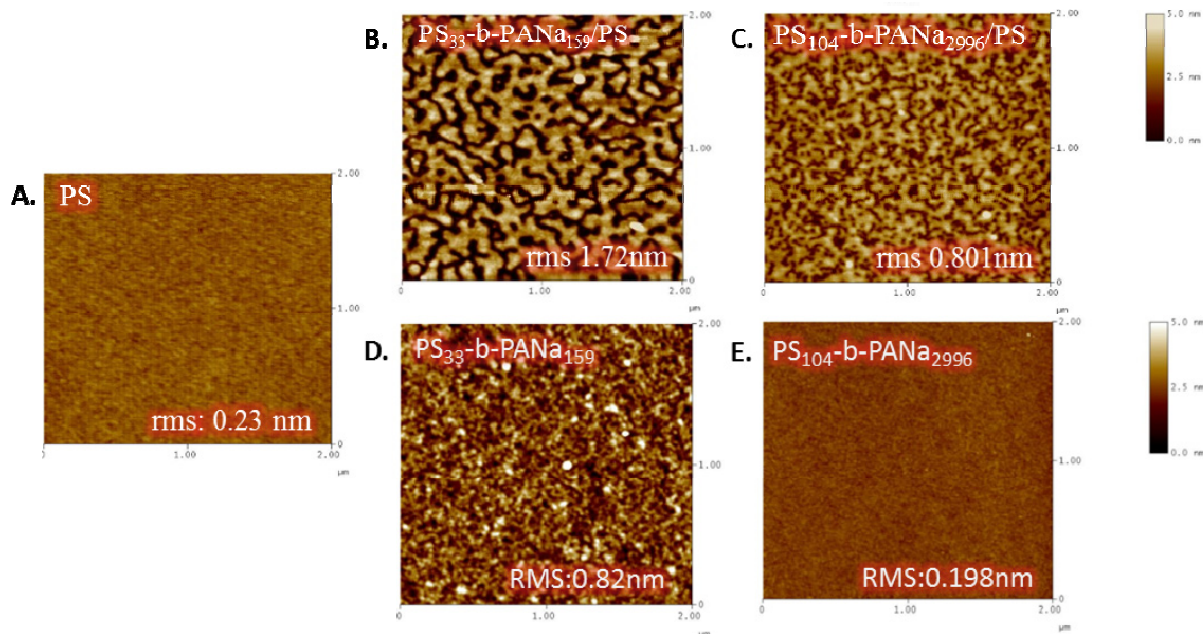


Figure 3.6. Images représentatives de la topographie des surfaces obtenue après le greffage du copolymère sur la couche de PS (**B** et **C**) et sur la silice activée (**D** et **E**). La topographie de la monocouche de PS (**A**) est présentée à titre comparatif. Images AFM prises à l’air, en mode de contact intermittent.

Lorsque le copolymère PS-b-PANa est greffé directement sur la silice activée (sans la monocouche de PS), la topographie de surface observée est différente à celle observée pour le greffage du copolymère sur la monocouche de PS (**Figures 3.6: D et E**). La plus grande rugosité est observée pour la masse molaire la plus faible. Parmi les angles de contact mesurés sur ces substrats, le plus faible est supérieur à 60° et il est associé au copolymère qui a le plus grand nombre d’unités de répétition du bloc PANa (**Tableau 3.1**). L’épaisseur de la couche, après le greffage du copolymère, a été mesurée par ellipsométrie. L’épaisseur de la couche du copolymère greffée sur la monocouche de PS est inférieure à celle du greffage sur la silice activée. Ce résultat peut être relié à la conformation adoptée par les chaînes. De plus, le copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉ présente une épaisseur plus grande que celle du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆. Dans notre étude, la topographie à la surface du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ greffé directement sur la silice après son activation, ressemble à celle du PS

(homogène et de faible rugosité). Ce résultat laisse croire que le copolymère ne s'adsorbe pas à la surface. Cependant, les différences de l'angle de contact (avant et après le greffage) et l'augmentation de l'épaisseur permettent de conclure que les chaînes du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ sont greffées. Les images du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ greffé directement sur la silice activée suggère un arrangement planaire à la surface.

3.4 Analyse par ellipsométrie: effet de la force ionique sur l'épaisseur de chaînes du copolymère PS-b-PANa/PS greffé sur la silice.

Plusieurs études faites sur les polymères chargés montrent une augmentation de l'épaisseur de la couche greffée sous immersion dans l'eau.^{30,31} En présence d'eau, les chaînes du bloc hydrophile (PANa) sont supposées s'ioniser. Les répulsions électrostatiques augmentent et les chaînes s'étirent. Des concentrations en sel comprises entre 1 mM et 100 mM, pour des sels monovalents et polyvalents, ont démontré être suffisantes pour écranter les charges des brosses de polyélectrolytes faiblement ou fortement chargées.^{15,31,32} Les contre-ions apportés par le sel neutralisent les charges du bloc hydrophile et par, conséquent, les répulsions électrostatiques.

3.4.1 Analyse du gonflement du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS

Le comportement du gonflement des chaînes du PANa, obtenues à partir du greffage du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉ sur la couche de PS, en milieu aqueux, a été évalué. Deux différentes solutions ont été utilisées pour le greffage: une solution contenant 1 mM de NaCl et une autre solution sans ajout de NaCl. Les échantillons (une échantillon pour chaque condition) ont été préparés indépendamment, en utilisant la silice comme substrat. L'épaisseur de la couche de PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS, pour chaque échantillon, a été mesurée à sec (dans l'air) dans l'eau et dans des solutions de sels monovalents (NaCl) aux concentrations comprises entre 0 mM et 1000 mM. Les résultats sont présentés à la **Figure 3.7**.

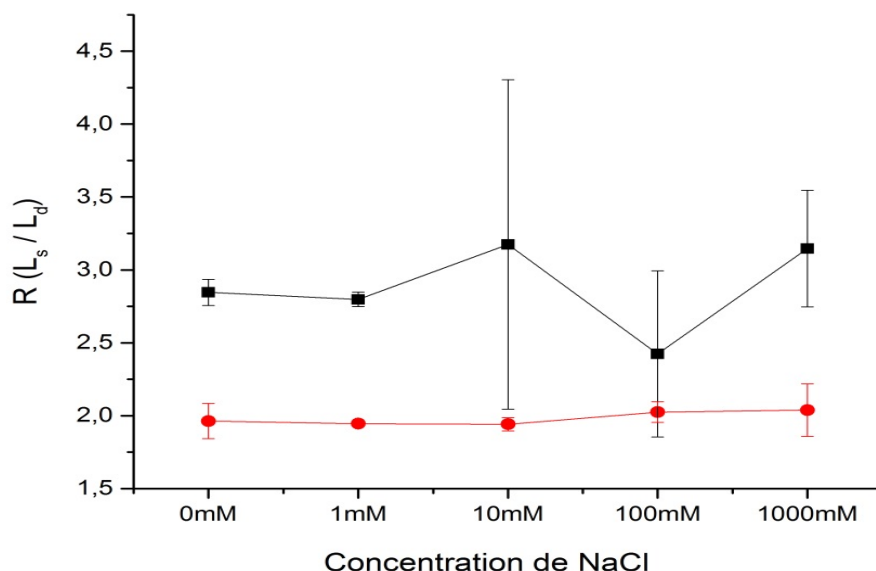


Figure 3.7. Effet de la force ionique sur les chaînes de PANA₁₅₉/PS greffées à partir d'une solution de greffage avec 1 mM de NaCl (carré) et en absence de sel (cercle). Le gonflement est illustré comme le rapport (R) entre l'épaisseur mesurée en solution (L_s) et l'épaisseur à sec (L_d) avant l'immersion.

L'épaisseur à sec des deux échantillons (greffés en absence et en présence de sel) mesurée par ellipsométrie est similaire, mais le gonflement en solution est différent. Le gonflement des chaînes observé est plus important pour l'échantillon greffé à partir d'une solution de NaCl. La variabilité de la mesure d'épaisseur est très importante sur cet échantillon. D'un autre côté, l'épaisseur en solution pour l'échantillon greffé en absence de sel (~8 nm) est inférieure à la longueur de contour et légèrement plus grande que la taille des chaînes de PANA, en condition de bon solvant R_{gonflée} (**Tableau 3.2**). Lorsque le copolymère est greffé en présence de 1 mM de sel, l'épaisseur de la couche mesurée par ellipsométrie (~12 nm) se rapproche de la longueur de contour calculée pour les chaînes de PANA (**Tableau 3.2**). Ces résultats suggèrent que l'addition du sel dans la solution de greffage peut favoriser l'étirement des chaînes.

L'irrégularité de topographie observée à la surface des différents échantillons est semblable à l'épaisseur des brosses. Des variations dans l'épaisseur mesurées sont plus marquées sur l'échantillon greffé en présence de sel. Les valeurs rapportées par ellipsométrie correspondent à la valeur moyenne sur l'aire mesurée (de l'ordre de millimètre). Aucune diminution d'épaisseur en fonction de la force ionique n'a été observée, pour les intervalles de concentrations évalués. Il est possible que l'écrantage de charges soit dissimulé si les différences dans l'épaisseur mesurée sont du même ordre de grandeur que la taille des chaînes ou il est possible que les répulsions intermoléculaires et intramoléculaires ne soient pas affaiblies par la présence de contre-ions.

L'effet de la force ionique sur les interactions électrostatiques n'est pas seulement relié à la concentration d'ions; la valence d'ions joue aussi un rôle très important. De multiples études ont démontré les effets de la valence sur l'écrantage de charges de polymères et par conséquent, sur leurs propriétés de surface.³¹ Par exemple, Flood C et coll³² ont étudié l'effet du sel divalent (Ca^{2+} , Mg^{2+}) sur les chaînes du PANa (masse molaire: 4 300 g/mol). L'interaction entre les chaînes de PANa et les ions Na^+ et Ca^{2+} a été évaluée. Des complexes entre les groupements COO^- du PANa et les ions Ca^{2+} peuvent se produire et induire des changements de conformation beaucoup plus importants sur les chaînes de PANa, comparativement aux sels monovalents. Les auteurs suggèrent que la force d'interaction entre les chaînes de PANa et les ions Ca^{2+} augmente en fonction de la masse moléculaire du PANa. Horkay et coll³³ ont démontré que l'épaisseur des chaînes de polyacrylate, en solution aqueuse, diminue avec l'ajout des ions Ca^{2+} jusqu'à une concentration de 1.2 mM. Les ions Ca^{2+} peuvent agir comme «agents de réticulation», formant des liaisons entre les chaînes adjacentes en même temps, les ions Ca^{2+} modifient les interactions entre les polymères et le solvant.³³

En utilisant le poly(N-vinylcaprolactame-co-acrylate de sodium), [P(VCL-co-NaA)] Peng et Wu³⁴ ont démontré que le PANa se comporte comme un polyélectrolyte faible, semblable au PAA, avec une réponse des chaînes du PANa, en fonction du pH. L'épaisseur de la couche de $\text{PS}_{33}\text{-b-PANa}_{159}/\text{PS}$, dans une solution aqueuse 10 mM CaCl_2 et de pH 9,7 (pH ajusté avec NaOH 1 mM), a été déterminée. Les deux solutions ont été sélectionnées arbitrairement. Dans

ces deux milieux, l'épaisseur mesurée est équivalente à celle déterminée dans l'eau miliQ (résultats non montrés).

3.4.2 Analyse du gonflement du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS.

L'effet de l'ajout de sel sur le gonflement du copolymère greffé, de masse molaire plus grande PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆, a été étudié. Un sel monovalent (NaCl) et un sel divalent (CaCl₂) ont été utilisés pour des concentrations comprises entre 1 mM et 100 mM. La solution de greffage des copolymères ne contient pas de NaCl. Lorsque le greffage se fait en présence de sel, il est possible qu'après un rincage abondant des substrats, des ions provenant du sel restent confinés entre les brosses, ce qui causerait des interférences dans l'analyse.

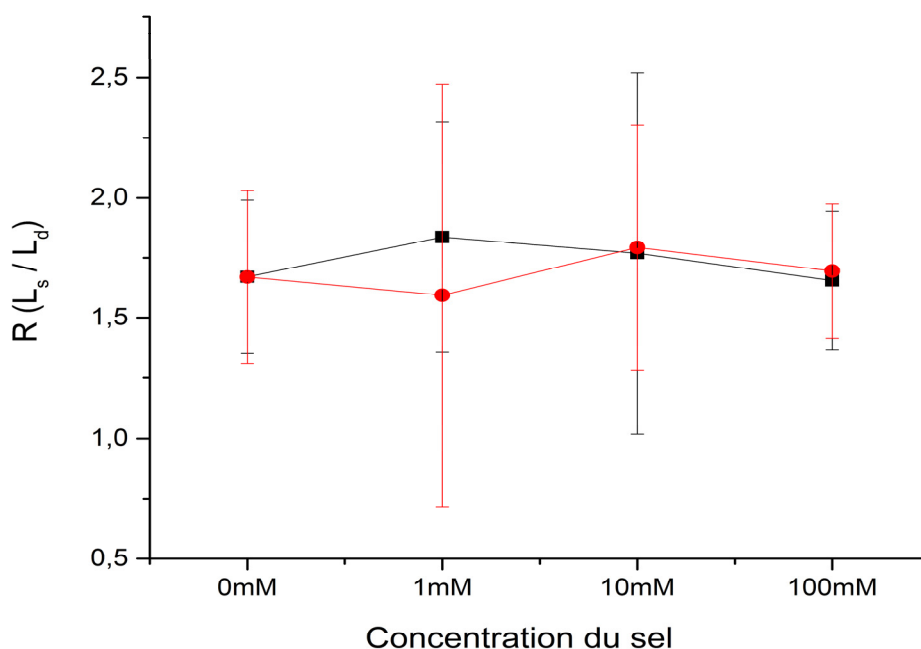


Figure 3.8. Effet de la force ionique sur le gonflement du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆. La variation de l'épaisseur, pour les différentes solutions en sel monovalent, NaCl (carré) et divalent, CaCl₂ (cercle), est représentée par le rapport (R) entre l'épaisseur mesurée dans chaque solution (L_s) et l'épaisseur à sec (L_d).

La longueur de contour estimée pour le bloc hydrophile du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ est 369 nm (**Tableau 3.1**). La disparité entre les épaisseurs mesurées par ellipsométrie (**Figure 3.8**) et la taille estimée pour les chaînes de PANa dans l'eau, $R_{\text{gonflé}}$ (**Tableau 3.2**) est notable. Les épaisseurs de chaînes mesurées sont inférieures à la taille théorique estimée.

Comme il a été observé sur le copolymère de moindre masse molaire, la mesure des épaisseurs des couches immergées dans les solutions aqueuses de 0 mM à 1000 mM de NaCl, varie significativement d'un endroit à l'autre, sur une même surface. Ces variations de l'épaisseur sont significatives et ne montrent pas clairement l'effet du sel monovalent (NaCl) et divalent (CaCl₂) sur l'épaisseur des brosses de PANa.

En présence d'eau, la pression osmotique et les répulsions électrostatiques provoquent l'étirement des chaînes. Lors de ce processus, il se forme des canaux qui permettent aux contre-ions de se diriger vers l'intérieur de la brosse, ce qui facilite l'écrantage des charges. Cet écrantage des charges est corrélé aux diminutions de l'épaisseur de la brosse. Sur les brosses du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆, cette diminution d'épaisseur n'est pas observée. Les forces électrostatiques à l'intérieur de la brosse restent intactes après l'ajout de sel. Il est possible que les forces de répulsions électrostatiques ou de pression osmotique ne soient pas suffisantes pour ouvrir les canaux et permettre l'entrée des ions. Cela pourrait expliquer qu'il n'y a pas de changement de conformation important des chaînes après l'ajout de sel. Il est aussi surprenant de noter que l'épaisseur des chaînes du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ dans l'eau soit du même ordre de grandeur que celle du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉.

Pour assurer l'intégrité de la couche du copolymère, la topographie de surface des substrats a été évaluée avant et après l'exposition aux différentes concentrations de sel. Cette évaluation permet d'identifier de possibles changements liés à l'exposition au sel.

Évaluation de la topographie de la monocouche du copolymère dans les conditions utilisées pour l'étude du gonflement

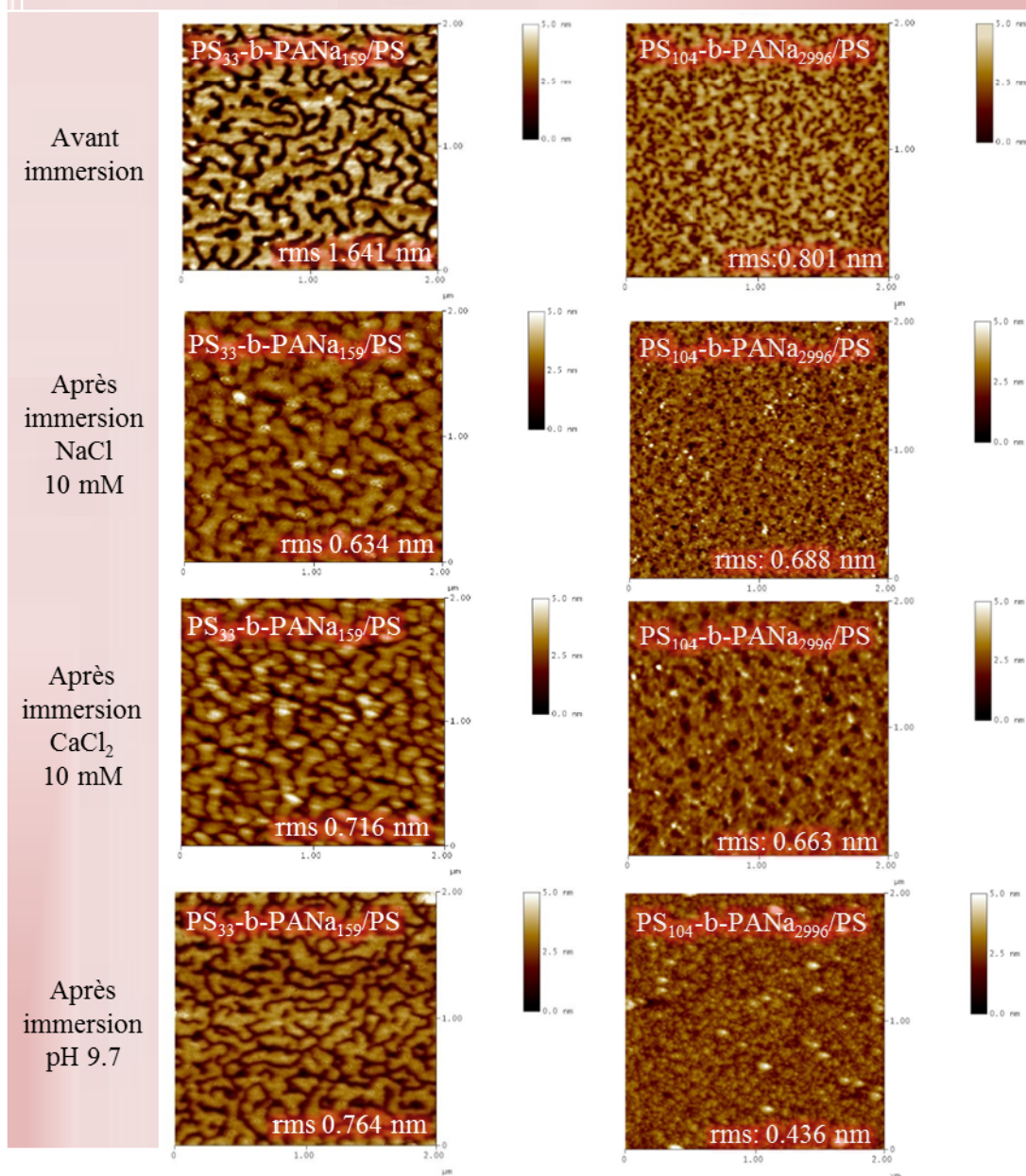


Figure 3.9. Évaluation de la topographie des échantillons du copolymère PS-b-PANa₁₅₉/PS et PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS dans différentes solutions de sel. La rugosité est mesurée sur une surface de 2 μm x 2 μm . Images prises à l'air, en mode de contact intermittent.

La **Figure 3.9** illustre la topographie de surface des copolymères greffés. Pour les deux masses molaires du copolymère, la couche est homogène après l’immersion dans différentes solutions aqueuses, indiquant ici que le greffage est stable dans ces conditions. Une diminution de la rugosité est observée pour les deux masses molaires après l’immersion. Le temps d’immersion est de 2 h, soit le même temps d’exposition que celui utilisé pour le test en ellipsométrie.

Afin de mieux comprendre le comportement des chaînes du PANa, nous avons évalué la densité du greffage pour chaque copolymère à partir de l’épaisseur à sec, mesurée par ellipsométrie et par SFA (**Tableau 3.1**) et calculée en utilisant l’équation 1.1 et 1.2. Pour ce calcul, l’épaisseur de la monocouche de PS (mesurée par ellipsométrie et par SFA) a été enlevée de l’épaisseur totale. Une densité à sec du copolymère PS-b-PANa de $1,051 \text{ g.cm}^{-3}$ est utilisée. Le **Tableau 3.6** montre la densité de greffage lorsque le copolymère PS-b-PANa est greffé sur la monocouche de PS.

Tableau 3.6 Calcul de la densité de greffage et de l’aire occupée par molécule

	PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉ /PS		PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆ /PS	
	a	b	a	b
Densité de greffage ($\sigma = \text{chaînes.nm}^{-2}$)	0.06	0.11	0.02	0.19
Aire moléculaire ($\sigma^{-1} = \text{nm}^2$. Chaînes ⁻¹)	16.30	9.17	46.69	5.19
Distance entre chaînes en nm ($\sigma = 1.\text{s}^{-2}$)	4.04	3.03	6.83	2.28

(a) calculée à partir des épaisseurs à sec, mesurée par ellipsométrie et (b) déterminée par SFA

La densité de greffage du copolymère PS-b-PANa, calculée à partir des épaisseurs obtenues par ellipsométrie, est plus faible par rapport à celle calculée à partir des données obtenues par SFA (au mur dur- section 2.4.5). La faible densité du greffage obtenue pour le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ suggère une structure planaire. Cependant, la densité de greffage, calculée à partir des mesures obtenues par SFA, est légèrement plus élevée pour le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆.

-Évaluations du comportement en solution des brosses du copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉

Comme il a été décrit précédemment, la réponse aux stimuli est reliée à la nature des chaînes et à la façon dont les chaînes sont attachées à la surface. Un autre copolymère largement étudié, le PS-b-PAA, a été utilisé pour faire une comparaison avec les résultats obtenus avec les copolymères PS-b-PANa. Le copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉ de masse molaire 3200-b-23000 g/mol (PI: 1.09 **Polymer source inc**) a été greffé sur une monocouche hydrophobe de PS, en utilisant la *méthode de « greffage sur - à partir de solution »* et la silice comme substrat. Le copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉ a été solubilisé dans l'eau, sans ajout de sel ou d'un modificateur de pH. La procédure du greffage est identique à celle utilisée pour le greffage du copolymère PS-b-PANa : une concentration de greffage de 10^{-7} M, sans l'ajout de sel et avec un temps d'immersion de 12 h. La technique utilisée pour le greffage des copolymères PS-b-PAA et PS-b-PANa est la même. Du point de vue de la chimie, le bloc hydrophile des copolymères est de la même nature. Le bloc de PAA correspond à la forme acide, et celui du PANa à la forme du sel. Les brosses de PAA sont faiblement chargées et leur degré d'ionisation varie en fonction du pH.^{35,36} Les brosses de PAA ont démontré être sensibles aux variations de pH et à la force ionique.² En contrepartie, selon les résultats présentés dans ce mémoire, les brosses du PANa semblent être insensibles aux variations de la force ionique.

Les surfaces des substrats modifiées avec le copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉ ont été caractérisées en utilisant l'AFM et l'ellipsométrie. L'épaisseur à sec mesurée par ellipsométrie est de 4.95 ± 0.08 nm (n=2). Cette valeur de la couche à sec est très proche de la valeur correspondant à la somme du rayon de giration pour chacun des blocs (**Tableau 3.7**). À partir de cette mesure, le calcul de la densité de greffage a été fait en utilisant l'**équation 1.2**. La densité de greffage est 0.03 chaînes.nm⁻², similaire à la densité de greffage calculée pour le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆. La taille des chaînes, estimée selon la taille de chacun des blocs, a été calculée en utilisant les **équations 1.3 à 1.5** et elles sont présentées dans le **Tableau 3.7**.

Tableau 3.7 Taille caractéristique des chaînes du copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉

Identification du copolymère		Taille en nm			
		R _g	R _{collapsé}	R _{gonflé}	L _C
PS (PI: 1.06)	PS (n=76)	2.1	2.2	8.1	9.4
M _n (g/mol) 12500					
PS ₃₃ -b-PAA ₃₁₉ (PI: 1.09)	PS (n=33)	1.4	1.7	4.8	4.1
M _n (g/mol) 3200-b-23000	PAA (n=319)	1.3	1.7	8.1	39.3

Des mesures de l'épaisseur de la couche de PS₃₃-b-PAA₃₁₉/PS, en fonction du pH et en présence de sel, ont été réalisées afin de comparer le comportement des chaînes avec celles de PS-b-PANa. L'épaisseur a été mesurée par ellipsométrie. La **Figure 3.10** démontre une importante variabilité dans les mesures d'épaisseur prises sur un même échantillon. Cette variabilité est semblable à celle observée sur les surfaces modifiées avec le copolymère PS-b-PANa (**Figure 3.7** et **Figure 3.8**).

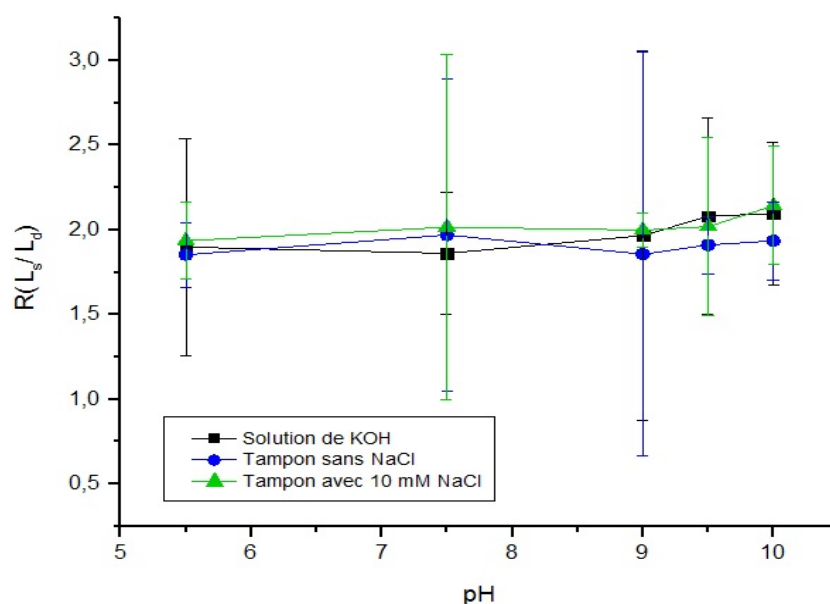


Figure 3.10. Évaluation du comportement des chaînes de PAA en fonction du pH et de la force ionique. L'effet du pH a été évalué à partir d'une solution de KOH (noire), d'un tampon phosphate sans sel (bleu) et d'un tampon phosphate qui contient 10 mM de NaCl (vert). La valeur de pH 5.5 correspond à la mesure réalisée dans l'eau milliQ. La variation de l'épaisseur est représentée par le rapport (R) entre l'épaisseur mesurée dans chaque solution (L_s) et l'épaisseur à sec (L_d).

L'analyse débute par la mesure de l'épaisseur dans l'eau milliQ (pH 5.5). Ensuite, la solution de KOH, aux différentes valeurs du pH, est utilisée. Avant d'immerger l'échantillon dans une nouvelle solution, l'échantillon est rincé abondamment avec l'eau milliQ. Après le rinçage et la mesure dans l'eau milliQ, la solution tampon phosphate sans NaCl est ajoutée dans la cellule d'ellipsométrie. Finalement, l'échantillon est rincé à nouveau avec l'eau milliQ et la solution tampon phosphate avec NaCl est utilisée. Les résultats montrent que l'épaisseur dans l'eau est environ deux fois celle à sec ($4.95 \pm 0.08\text{nm}$). Lorsqu'une solution de KOH ou le tampon phosphate avec NaCl sont utilisées, l'épaisseur de la brosse semble augmenter à partir du pH 9.0, par rapport aux mesures faites à des pH inférieurs. Cependant, la variation d'épaisseur est dans la limite de variabilité des mesures. Ainsi, il n'est pas possible de faire une conclusion quant à l'effet du pH sur les brosses de PAA. Dans tous les cas, il semble que l'effet du pH est réversible, car la valeur de l'épaisseur revient à la valeur initiale mesurée dans l'eau. La rugosité à la surface (mesurée sur une échelle $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$) avant l'immersion de l'échantillon est semblable à la valeur rapporté dans la littérature pour le même copolymère, mais d'un masse moléculaire plus petite. Bien que la couche du copolymère PS-b-PAA gonfle dans l'eau, il demeure que la variabilité de l'épaisseur à la surface empêche d'évaluer précisément l'effet du pH et du sel sur les chaînes de PAA

La **Figure 3.11** montre la topographie de surface avant et après l'exposition aux différentes solutions de pH. La topographie de surface montre que la rugosité après l'exposition dans les solutions est plus élevée. Cependant, les résultats de la mesure d'épaisseur à sec, faite par ellipsométrie, après l'exposition aux différentes solutions, ne montre pas une diminution de l'épaisseur de la couche par rapport à la mesure initiale. Le détachement des chaînes n'est pas observé, cela suggère que le greffage est stable dans les conditions utilisées.

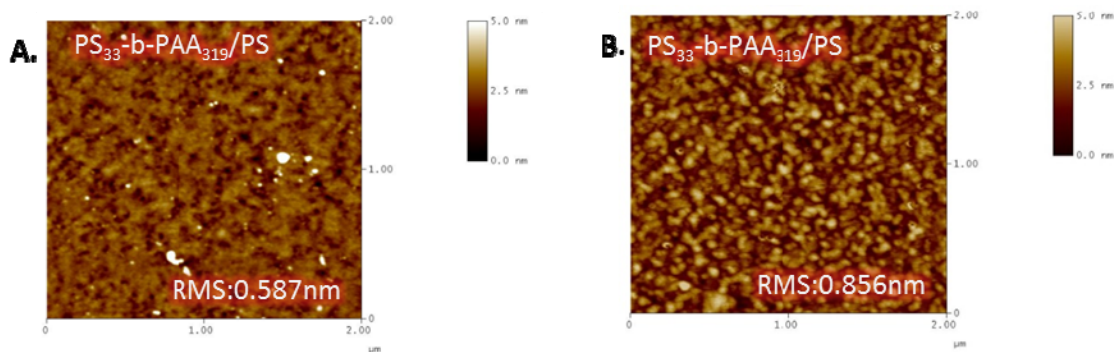


Figure 3.11. Évaluation de la topographie de surface d'un substrat modifié par le greffage du copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉/PS. **A.** Topographie de surface initiale, avant l'exposition aux différentes solutions modificatrices de pH. **B.** Topographie après l'exposition aux différentes solutions. Images prises à l'air, en mode de contact intermittent.

À la suite des résultats obtenus par ellipsométrie et selon le calcul de la densité du greffage, des questions sur la charge des chaînes ont suscité notre intérêt : Est-ce que le bloc hydrophile s'ionise dans l'eau? Est-ce que le degré d'ionisation dépend du pH et de la force ionique? Pour répondre à ces questions, une analyse d'absorption atomique a été réalisée afin de déterminer la présence d'ions sodium (Na^+) provenant des chaînes du PANa.

Premièrement, le copolymère est dissout dans l'eau à une concentration donnée (**Tableau 3.8**). Généralement, une certaine quantité de KOH est ajoutée aux solutions afin d'éviter des interférences dans l'analyse d'absorption atomique. Les solutions avec et sans ajout de KOH ont été analysées afin d'identifier l'effet de la présence de KOH sur le quantification de sodium. D'un autre côté, le NaOH normalement utilisé pour la solubilisation du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉, est substitué par le KOH, de sorte que les ions Na^+ détectés soient ceux provenant des chaînes du PANa. Aucun modificateur de pH n'a été utilisé pour la solubilisation du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆.

Tableau 3.8 Concentration de Na⁺ déterminée par absorption atomique

Identification du copolymère	Concentration du copolymère (mg/ml)	Concentration théorique de Na ⁺ (ppm)	Concentration de Na ⁺ (ppm) par absorption atomique					
			Solution du copolymère non dialysée		Solution du copolymère dialysée			
			Avec KOH pour l'analyse	Sans KOH pour l'analyse	Avec KOH pour l'analyse		Sans KOH pour l'analyse	
					Intérieur	Extérieur	Intérieur	Extérieur
¹ PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉	0.42	83	98.9	103.8	4.6	4.09	3.91	2.58
PS ₃₃ -b-PANa ₁₅₉	0.22	43.48	44.8	25.6	3.57	1.78	2.24	1.27
PS ₁₀₄ -b-PANa ₂₉₉₆	0.29	71.2	61.5	38.0	9.28	2.58	7.81	2.13

¹PS₃₃-b-PANa₁₅₉: la solution du copolymère contient du KOH pour leur solubilisation. Lorsqu'on indique «KOH pour l'analyse », une quantité de KOH a été ajoutée afin d'éviter de possibles interférences pendant l'analyse.

Les solutions sont dialysées pendant 4 jours en utilisant une membrane Spectra/por® MW Co 1 KDa (Cellulose régénérée). Cette membrane permet le passage des ions de taille inférieure à 1 KDa (ions Na⁺). Les ions de Na⁺ provenant de la dissociation du PANa migrent vers l'extérieur de la membrane et sont retrouvés dans l'eau milliQ qui entoure la membrane. Les analyses par absorption atomique à la flamme ont été établies sur les solutions à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane.

Les solutions non dialysées montrent la présence d'ions Na⁺ (**Tableau 3.8**). La concentration est plus élevée lorsque la solution contient du KOH pour l'analyse. La concentration de Na⁺ est comparée à la concentration théorique de Na⁺, calculée à partir de la concentration du copolymère dans la solution et avec une corrélation 1 : 1 entre le copolymère et le bloc du PANa (équivalent à l'ion Na⁺).

Pour les solutions dialysées du copolymère PS-b-PANa (les deux masses molaires), la concentration de Na⁺ est plus élevée à l'intérieur de la membrane. Lorsque la solution contient

du KOH pour la solubilisation, la concentration de Na^+ à l'intérieur et à l'extérieur sont similaires. Si l'analyse des solutions dialysées se fait en présence de KOH, la solution à l'intérieur de la membrane présente les concentrations de Na^+ plus élevées. La présence d'ions Na^+ confirme que les chaînes du PANa sont chargées. Cependant, les résultats suggèrent que la présence de KOH ajouté pour la solubilisation du copolymère $\text{PS}_{33}\text{-b-PANa}_{159}$ augmente le degré d'ionisation.

3.5 Analyse SFA: Mesure de forces en fonction de la distance de séparation

Les forces d'interaction entre deux brosses de PANa irréversiblement attachées sur le mica ont été analysées par SFA. Les surfaces ont été soumises à différentes concentrations en sel afin d'évaluer l'effet de la force ionique sur les forces d'interaction entre deux surfaces recouvertes du PANa.

Les profils de forces en fonction de la distance de séparation renseignent sur la structure des chaînes: la portée des forces d'interaction renseigne sur la distance à laquelle les surfaces entrent en interaction. Cette distance correspond à deux fois l'épaisseur des chaînes non perturbées, s'il n'y a pas d'interactions purement électrostatiques avant leur contact. L'entrée des forces et les tailles estimées théoriquement peuvent être comparées en absence des forces purement électrostatiques. Les forces électrostatiques généralement sont observées par une relation linéaire entre $\log F_n$ et D pour de grandes distances de séparation. De façon générale, les profils de forces du copolymère PS-b-PANa sont purement répulsifs à l'approche et à la séparation. Aucune adhésion n'a été mesurée entre les chaînes de PANa. Les profils en approche et en séparation présentent la forme d'un S, une forme typique des profils des polymères en conformation brosse. Les approches sont seulement présentées pour rendre la figure plus claire. Par la suite, les comportements des brosses, selon leur masse molaire, sont présentés séparément.

3.5.1 Profils de forces en fonction de la distance de séparation : copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS dans l'eau

Les profils présentés à la **Figure 3.12** sont obtenus à partir d'échantillons préparés sans ajout de NaCl dans la solution de greffage. Des profils des forces ont été mesurés sur trois paires d'échantillons préparées indépendamment. Les forces mesurées par SFA dans l'eau (en absence de sel) sont de longue portée. L'entrée de forces (distance à laquelle les forces ne sont pas négligeables) varie entre 225 nm et 425 nm. L'étirement maximal calculé pour les chaînes de PANa est de 19 nm (**Tableau 3.2**). La portée des interactions se retrouve à des distances plus éloignées que la longueur de contour de la chaîne du PANa. Ces longues distances peuvent suggérer la présence de multicouches. Cependant, l'épaisseur (au mur dur) pour la couche du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS est environ 6 nm, similaire à la valeur déterminée par ellipsométrie.

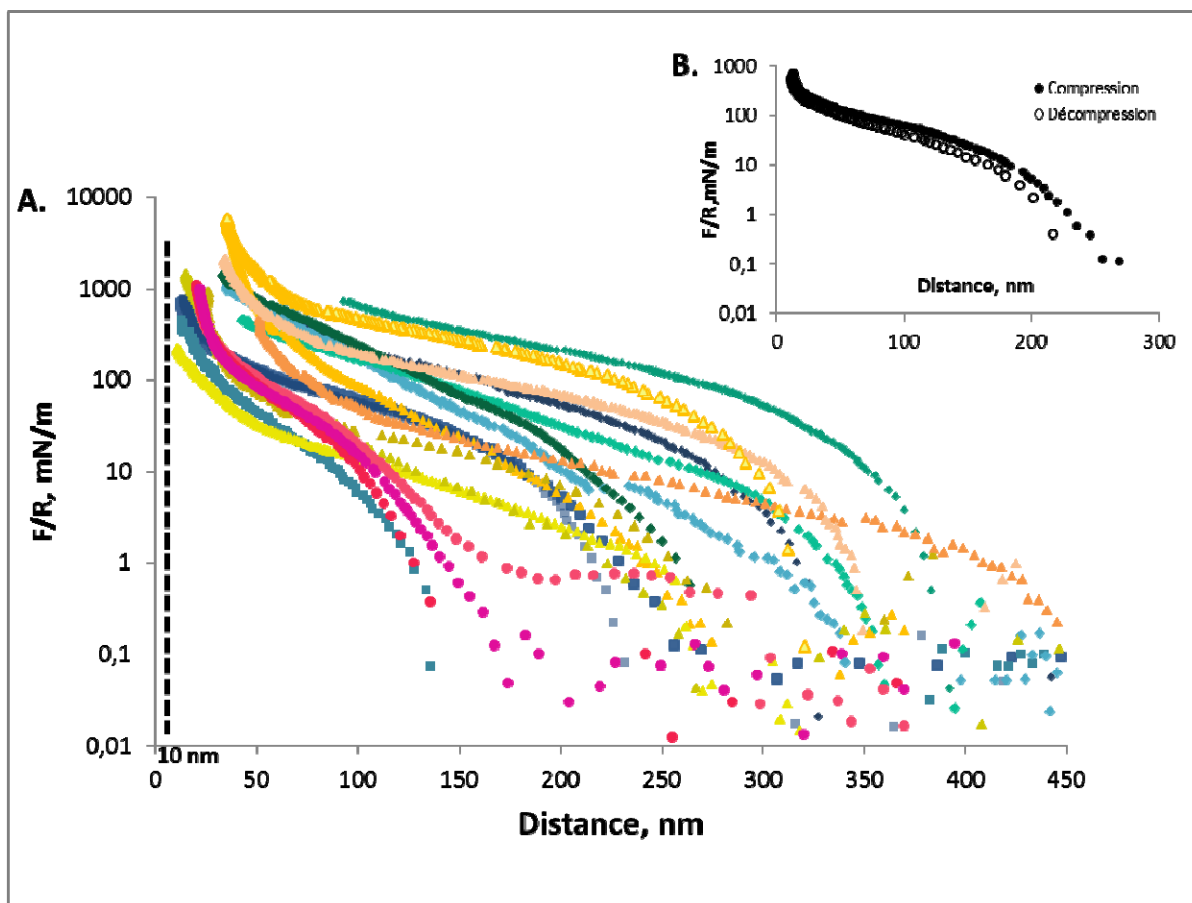


Figure 3.12. A. Force d'interaction en fonction de la distance de séparation (en milieu aqueux) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS. Les échantillons (trois paires de surfaces) sont préparés en absence de sel ajouté. En rouge, la surface # 1 (un contact, trois compressions), en bleu, la surface # 2 (huit contacts différents, représentés par différentes tonalités) et en jaune, la surface # 3 (six contacts différents représentés par différentes tonalités). B. Profils représentatifs, en compression et décompression.

3.5.1 Profils de forces en fonction de la distance de séparation : effet de la force ionique sur le copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS

L'effet du sel est évalué sur des échantillons préparés à partir d'une solution contenant 1 mM de NaCl (**Figure 3.13**) afin d'évaluer l'effet des ions provenant de la solution de greffage sur les forces d'interaction des brosses de PANa. Étant donné que les variations d'épaisseur

trouvées par ellipsométrie sur une même surface sont très importantes, l'effet de la force ionique, sur un même point de contact, a été évalué, afin d'éviter les effets de la variabilité à la surface. Trois approches et trois séparations ont été réalisées pour chaque concentration en sel. Dans un premier temps, la mesure de force est réalisée dans l'eau. Puis, une solution de NaCl 1 mM a remplacé l'eau mise entre les surfaces. Finalement, une solution de 10 mM de NaCl a été utilisée. Pour remplacer les solutions, les surfaces ont été rincées abondamment avec la solution à tester. La mesure a été effectuée 2 h après l'insertion de la solution afin de permettre l'équilibre du système.

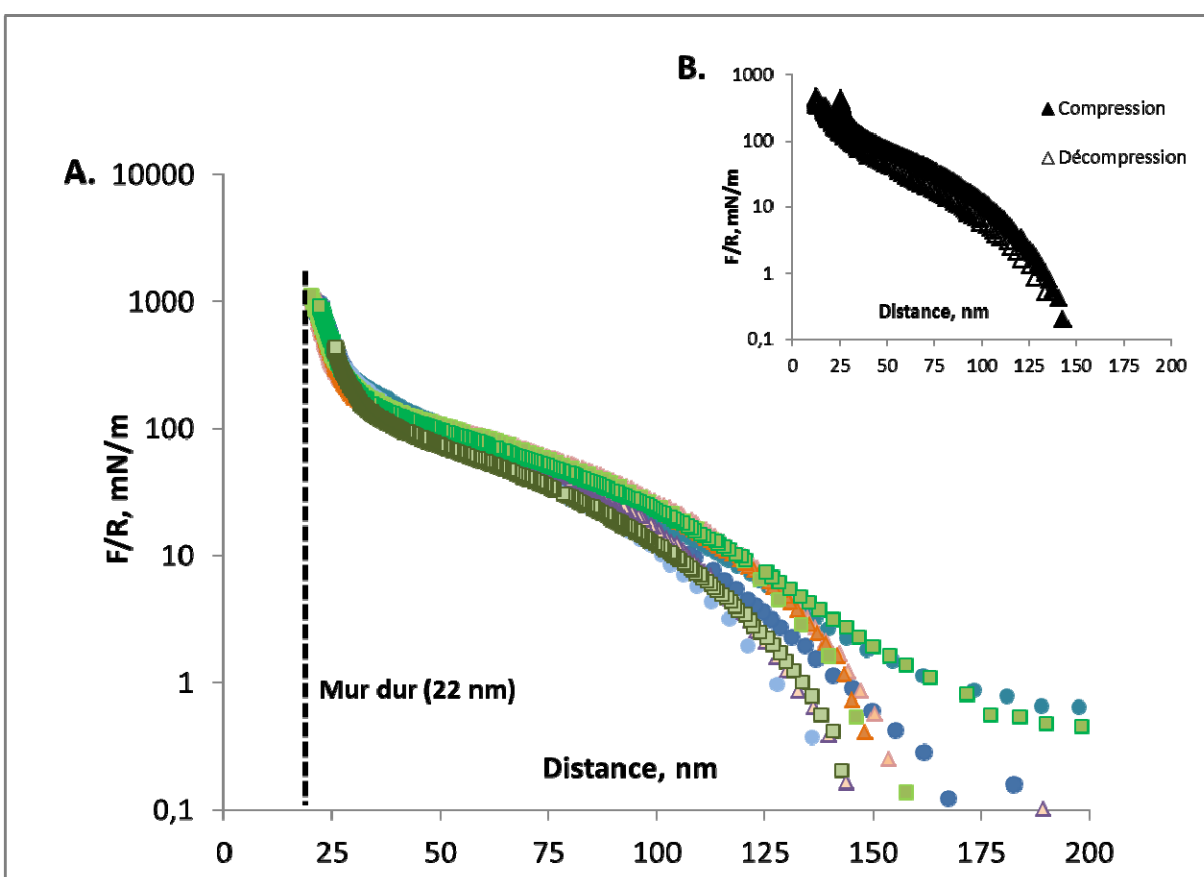


Figure 3.13. A. Force d'interaction en fonction de la distance de séparation entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS préparées en présence de sel ajouté (NaCl 1 mM). Les forces d'interaction sont mesurées pour trois solutions: dans l'eau milliQ (bleu), dans NaCl 1 mM (rose) et NaCl 10 mM (vert), sur le même contact : Première compression (●), deuxième compression (■) et troisième compression (▲). B. Profils représentatifs, en compression et décompression.

Les profils de forces entre les surfaces, préparées à partir d'une solution de greffage en absence de sel (**Figure 3.12**), présentent une portée d'interaction plus grande que la portée des interactions pour l'échantillon greffé en présence de 1 mM de NaCl (**Figure 3.13**). Cela suggère que l'ajout de sel dans la solution de greffage peut diminuer la portée des interactions. La comparaison des résultats obtenus par SFA (**Figure 3.13 A**) et ceux obtenus par ellipsométrie (**Figure 3.7**) démontre que l'effet de la force ionique sur les chaînes de PANa, n'est pas clair. Les résultats obtenus par ellipsométrie, pour l'échantillon préparé en présence de sel, montrent une épaisseur plus grande comparativement à celle greffée en absence de sel. L'ajout de sel monovalent (NaCl) aux concentrations comprises entre 1 mM et 10 mM ne montre aucune diminution sur la portée des interactions. Selon les résultats présentés dans la **Figure 3.13**, la portée des interactions dans l'eau, en absence de sel, est de trois fois la longueur de contour. Aucune réduction des forces d'interaction n'est observée avec l'ajout de sel.

3.5.3 Profils de forces en fonction de la distance de séparation : copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS dans l'eau

Les profils de forces en fonction de la distance de séparation pour deux surfaces recouvertes par le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS (en milieu aqueux) sont mesurés sur deux paires d'échantillons. Des profils de forces sur six points de contact différents à la surface ont été mesurés. Les groupements chargés présents dans les chaînes de PANa s'ionisent en présence de l'eau. La présence des charges génère des répulsions électrostatiques à l'intérieur de la brosse et entre les brosses adjacentes. Ces répulsions électrostatiques provoquent l'étirement des chaînes. Les forces observées sont répulsives et de longue portée. L'entrée de ces forces varie entre 280 nm et 800 nm. (**Figure 3.14**).

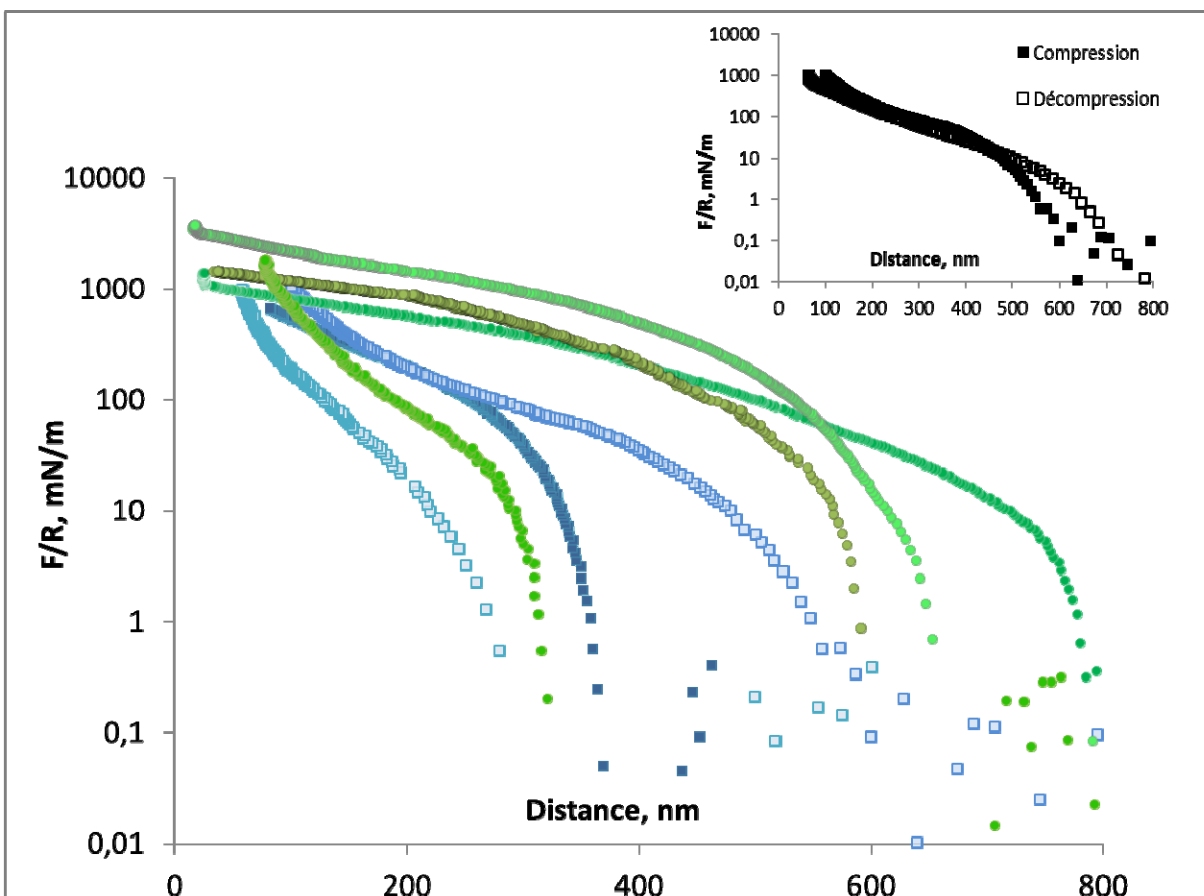


Figure 3.14. A. Force d'interaction en fonction de la distance de séparation (en milieu aqueux) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS préparées en absence de sel ajouté. En vert, la surface # 1 (trois contacts différents, représentés par différentes tonalités) et en bleu, la surface # 2 (trois contacts différents, représentés par différentes tonalités). **B.** Profils représentatifs, en compression et décompression.

La variabilité de l'entrée des forces d'interaction observés sur la **Figure 3.14** pourrait être une conséquence de la variabilité à la surface. La longueur d'une chaîne complètement étirée pour le bloc hydrophile de cette masse molaire est de 369 nm (**Tableau 3.2**). Supposant un étirement complet des chaînes et en l'absence des forces purement électrostatiques, une entrée des forces répulsives sur une distance d'environ 740 nm est attendue.

3.5.4 Profils des forces en fonction de la distance de séparation : effet de la force ionique sur le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆

L'effet de la force ionique a été évalué sur deux surfaces recouvertes par les brosses de PANa de taille molaire plus élevée. Les échantillons ont été préparés indépendamment, en absence de sel. Des solutions de sel monovalent (NaCl) et divalent (CaCl₂) ont été utilisées. Pour les différentes concentrations de NaCl, les forces répulsives se concentrent sur un intervalle compris entre 350 nm et 500 nm et entre 280 nm et 800 nm pour celles dans l'eau. Un écrantage des forces électrostatiques pourrait être responsable de la diminution de la portée des forces de répulsion.

Les profils F/R vs D, pour deux paires de surfaces (l'échantillon # 1 et l'échantillon # 2), exposées aux différentes concentrations en sel, sont présentés indépendamment aux **Figures 3.15 et 3.16** afin d'éviter les effets que pourrait causer la variabilité à la surface sur les mesures de forces. Les Figures montrent le comportement sur une même contact, pour chaque paire d'échantillons. De cette façon, les variations de la portée des forces d'interaction correspondent uniquement à l'effet de la force ionique et ou de la compression (ou l'effet d'histoire) et non aux variations de l'épaisseur dues à la variabilité à la surface.

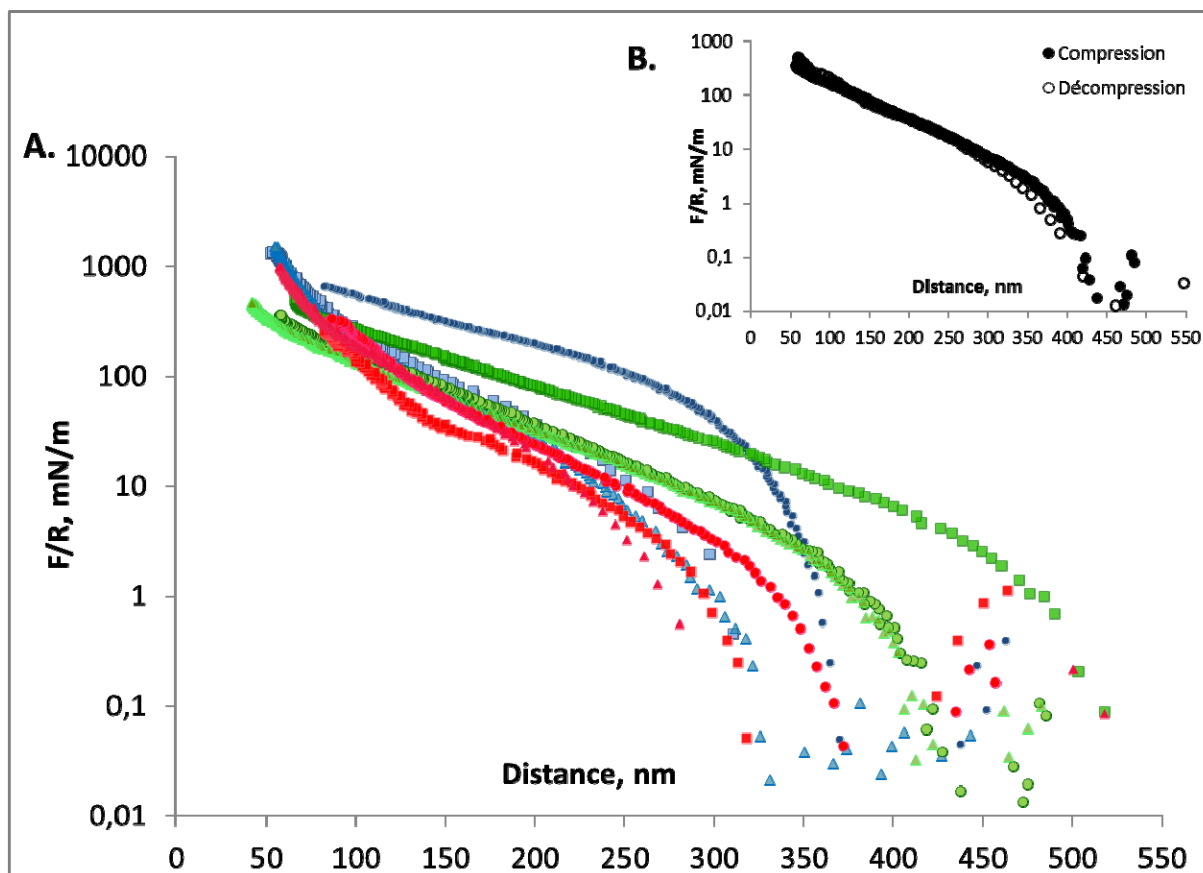


Figure 3.15. A. Force d'interaction en fonction de la distance de séparation entre deux surfaces recouvertes du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉/PS (échantillon # 1). Mesures prises dans l'eau milliQ (bleu), dans NaCl 1 mM (vert) et dans CaCl₂ 10 mM (rouge). (●) pour la première compression, (■) pour la deuxième compression et (▲) pour la troisième compression. B. Profils représentatifs, en compression et décompression.

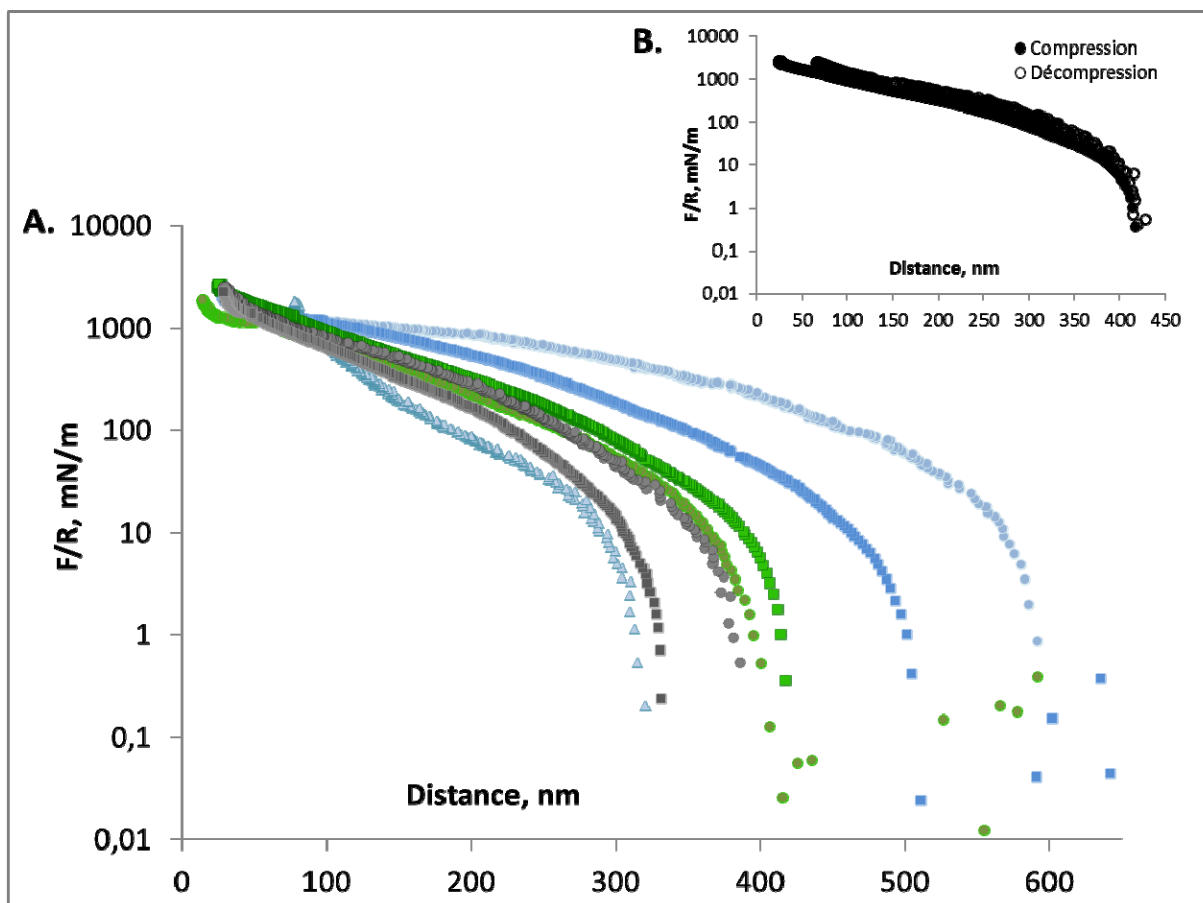


Figure 3.16. A. Force d'interaction en fonction de la distance de séparation entre deux surfaces recouvertes du PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS (échantillon # 2). Mesures prises dans l'eau milliQ (bleu), dans NaCl 10 mM (vert) et dans NaCl 100 mM (gris). (●) pour la première compression, (■) pour la deuxième compression et (▲) pour la troisième compression. B. Profils représentatifs, en compression et décompression.

La distance de l'entrée des forces pour chaque échantillon et chaque condition est présentée dans le **Tableau 3.9**. À partir de l'équation 2.4, l'effet d'écrantage des charges sur la portée de forces peut être estimé selon la concentration et la valence des ions. Théoriquement, pour un sel monovalent, la portée des forces diminue d'un facteur 10 pour une augmentation en

concentrations de 100 mM. Dans le cas d'un sel divalent comme le Ca^{2+} , la portée de forces d'interaction diminue d'un facteur 3 pour une augmentation de concentration en sel de 10mM.

Tableau 3.9 Distance (nm) de la portée des interactions entre deux surfaces recouvertes par PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ pour un force $F/R \approx 10^{-1}$ mN/m.

Échantillon 1			Échantillon 2		
Eau milliQ	NaCl 1 mM	CaCl ₂ 10 mM	Eau milliQ	NaCl 10 mM	NaCl 100 mM
309 ± 47 (262 - 356)	424 ± 64 (360 - 488)	315 ± 29 (286 - 344)	468 ± 142 (326 - 610)	405 ± 13 (392 - 418)	356 ± 36 (320 - 392)

Selon les résultats présentés dans le **Tableau 3.9**, ces possibles diminutions de la portée des forces d'interaction pourraient être masquées par la variation dans les mesures. Pour l'échantillon # 1, les résultats montrent que la portée des interactions augmente légèrement pour une concentration 1 mM en NaCl (par rapport à la mesure dans l'eau milliQ) et diminue légèrement après l'utilisation de CaCl₂ 10 mM. La valeur en CaCl₂ 10 mM se rapproche de la valeur initiale (eau milliQ). Dans le cas de l'échantillon # 2, la portée des forces d'interaction semble diminuer en fonction de la concentration en sel. Les résultats en SFA suggèrent un possible effet de la force ionique sur la portée des forces d'interaction. Cependant, les variations enregistrées (erreur de la mesure) ne permettent pas de comparer ces résultats à ceux rapportés par Liberelle et coll² dont les brosses de PAA se montraient sensibles aux variations de la force ionique.

3.6 Mesure de la force de frottement

Dans une étude de frottement, les surfaces sont progressivement comprimées. Les forces de frottement F_K sont mesurées en fonction de la charge appliquée F_N . Le frottement s'effectue à vitesse constante ($1 \mu\text{m.s}^{-1}$). Cette vitesse a été établie afin de pouvoir les comparer à d'autres systèmes rapportés dans la littérature.² Les traces typiques de frottement sont présentées à la **Figure 3.17**.

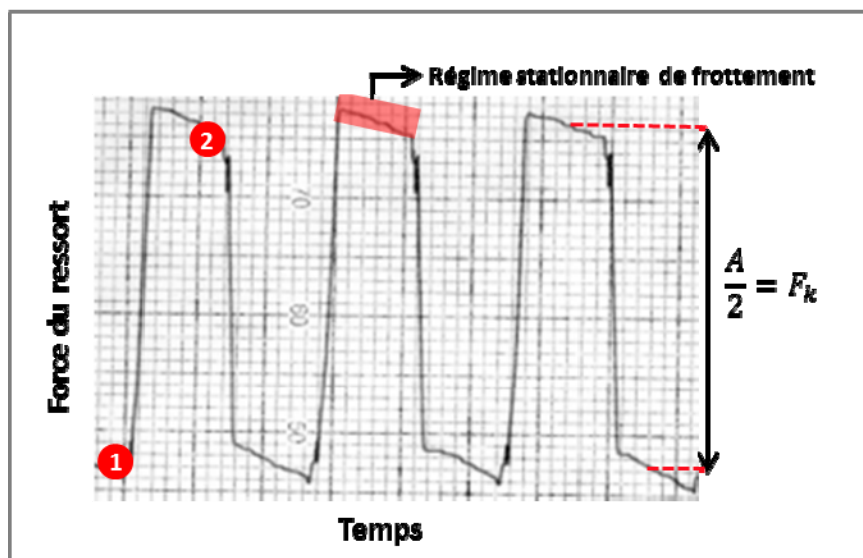


Figure 3.17. Méthode de cisaillement réciproque. Trace représentative du cisaillement en fonction du temps. Les deux directions du déplacement de la surface supérieure sont identifiées: **1** déplacement direct (+Y) et **2** déplacement inverse (-Y).

Les coefficients de frottement évalués entre deux surfaces recouvertes par les polyélectrolytes correspondent à la pente de la courbe de la relation entre la force de frottement (F_k) et de la force appliquée (F_N). Les **Figures 3.18** et **3.19** montrent le frottement (F_k vs F_N) pour les copolymères PS₃₃-b-PANa₁₅₉ et PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆. Les forces de frottement sont évaluées sous différentes concentrations de sel. Chaque point représente une distance ou une force appliquée sur un même contact (la force appliquée ou la distance entre les surfaces peut varier). Pendant le test du frottement, la surface supérieure se déplace horizontalement dans le sens direct et inverse, comme il est illustré à la **Figure 3.17**. Une fois que le régime stationnaire est atteint, un changement dans la direction de cisaillement est effectué. La déflexion sur les jauges de contrainte est amplifiée et enregistrée sur le chart d'enregistrement. À partir de la calibration faite sur les jauges, la force de frottement F_s a été calculée. La force normale F_N est calculée selon l'équation 2.4. Pour les résultats présentés dans ce mémoire, la force normale $F=0$ ne correspond pas exactement à la distance où la force est nulle.

Pour le copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉ les coefficients de frottement ont été mesurés dans l'eau, à différentes distances de séparation entre les surfaces. La mesure a été prise sur trois contacts différents, pour un même échantillon.

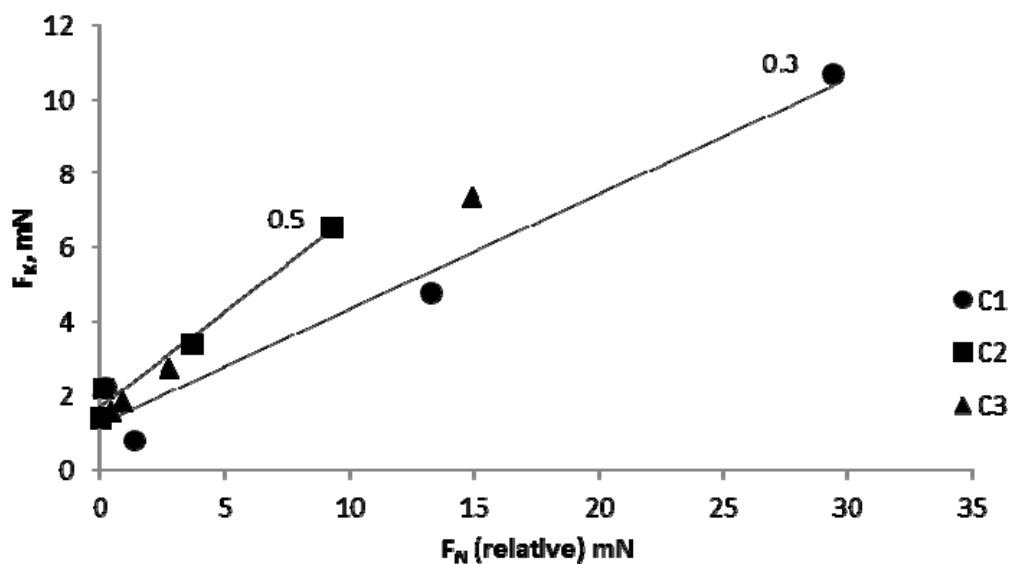


Figure 3.18. Force de frottement (F_k) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₃₃-b-PANa₁₅₉/PS en fonction de la force normale F_N . Mesures prises dans l'eau sur trois contacts différents, représentés par les trois différents symboles.

Les coefficients de frottement calculés varient entre 0.5 et 0.3. Ils sont relativement grands, mais du même ordre de grandeur que ceux publiés pour le copolymère PS-b-PAA dans l'eau milliQ.²

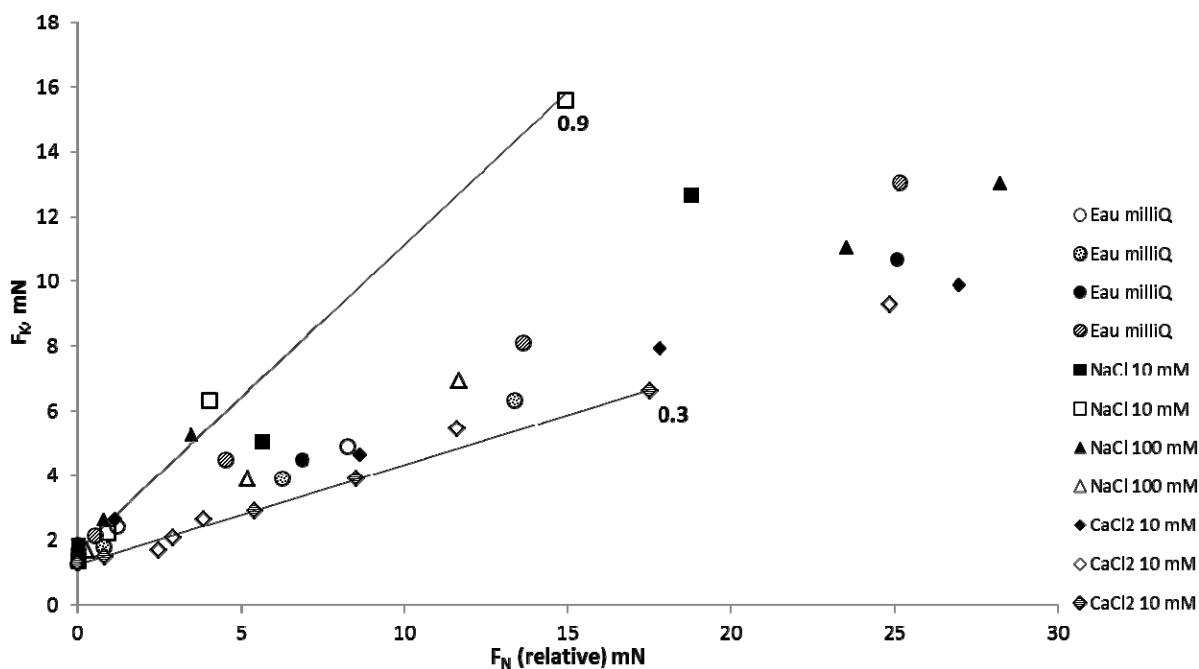


Figure 3.19. Force de frottement (F_k) entre deux surfaces recouvertes du copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆/PS en fonction de la force normale (F_N). Mesures prises dans l'eau milliQ (○), dans NaCl 10 mM (□), dans NaCl 100 mM (▲) et dans CaCl₂ 10 mM (◇). Les différents symboles sont utilisés pour identifier les différents contacts.

Le coefficient de frottement pour le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ a été évalué dans des solutions de différentes concentrations en sel. Aucune différence significative n'a été identifiée. Les valeurs de frottement varient de 0.9 à 0.3. Malgré les valeurs de coefficient élevées, les surfaces ne présentent pas de signes d'endommagement. Le comportement des brosses ne se voit pas affecté par les changements de la force ionique ou par la nature des ions, à cause de la variabilité et de la rugosité des surfaces.³⁷⁻³⁹ Aucun effet de la concentration et de la valence des ions n'a été observé sur les brosses de PANa. Dans toutes les conditions étudiées, les coefficients sont du même ordre de grandeur.

3.7 Références

- (1) Liberelle, B.; Banquy, X.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2008, 24, 3280.
- (2) Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2008, 24, 1550.
- (3) LaRue, I.; Adam, M.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Rubinstein, M.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* 2005, 39, 309.
- (4) Lewis, S. L.; Institute, R. P. *Interface Control in Polymer Nanocomposites*; Rensselaer Polytechnic Institute, 2007.
- (5) Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Soft Matter* 2006, 2, 223.
- (6) Flatt, R. J.; Schober, I.; Raphael, E.; Plassard, C.; Lesniewska, E. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2008, 25, 845.
- (7) Minko, S. In *Polymer Surfaces and Interfaces*; Stamm, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: 2008, p 215.
- (8) Adelsberger, J.; Grillo, I.; Kulkarni, A.; Sharp, M.; Bivigou-Koumba, A. M.; Laschewsky, A.; Muller-Buschbaum, P.; Papadakis, C. M. *Soft Matter* 2013, 9, 1685.
- (9) Wörnheim, T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997, 2, 472.
- (10) Miskolczy, Z.; Sebök-Nagy, K.; Biczók, L.; Göktürk, S. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 400, 296.
- (11) Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C. *The Journal of chemical physics* 1983, 79, 3550.
- (12) Astafieva, I.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* 1993, 26, 7339.
- (13) Harkins, W. D.; Brown, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1919, 41, 499.
- (14) Li, F.; Balastre, M.; Schorr, P.; Argillier, J. F.; Yang, J.; Mays, J. W.; Tirrell, M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2006, 22, 4084.
- (15) Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2000, 16, 4286.
- (16) Qian, L.; Charlot, M.; Perez, E.; Luengo, G.; Potter, A.; Cazeneuve, C. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 18608.

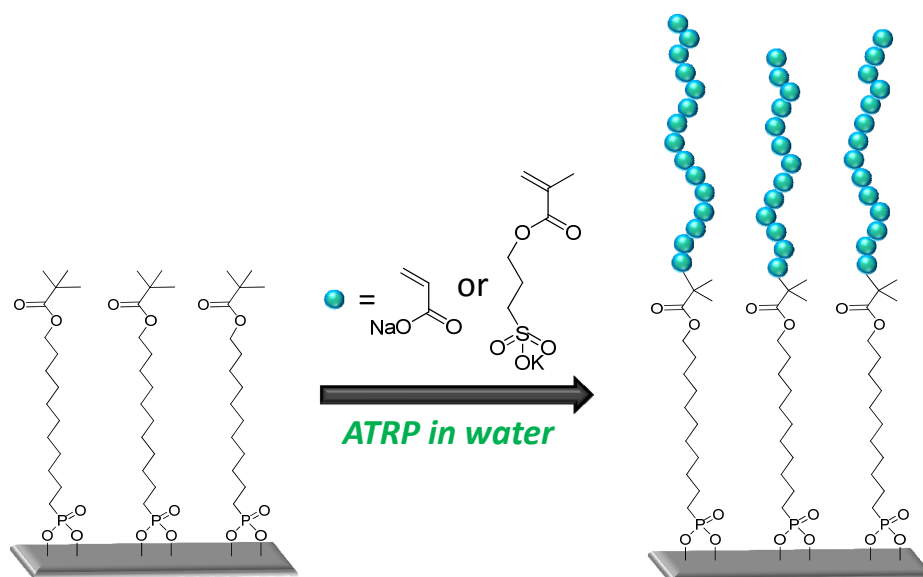
- (17) Dahlgren, M. A. G.; Hollenberg, H. C. M.; Claesson, P. M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 1995, 11, 4480.
- (18) Dahlgren, M. A. G.; Claesson, P. M.; Audebert, R. J. *Colloid Interface Sci.* 1994, 166, 343.
- (19) Feiler, A.; Plunkett, M. A.; Rutland, M. W. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2003, 19, 4173.
- (20) Plunkett, M. A.; Feiler, A.; Rutland, M. W. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2003, 19, 4180.
- (21) Amiel, C.; Sikka, M.; Schneider, J. W.; Tsao, Y.-H.; Tirrell, M.; Mays, J. W. *Macromolecules* 1995, 28, 3125.
- (22) Zhang, Y.; Tirrell, M.; Mays, J. W. *Macromolecules* 1996, 29, 7299.
- (23) Park, J.-W.; Cho, Y.-H. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2006, 22, 10898.
- (24) Bousquet, A.; Pannier, G.; Ibarboure, E.; Papon, E.; Rodríguez-Hernández, J. *The Journal of Adhesion* 2007, 83, 335.
- (25) Price, A. D.; Hur, S.-M.; Fredrickson, G. H.; Frischknecht, A. L.; Huber, D. L. *Macromolecules* 2011, 45, 510.
- (26) Bates, C. M.; Strahan, J. R.; Santos, L. J.; Mueller, B. K.; Bamgbade, B. O.; Lee, J. A.; Katzenstein, J. M.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2011, 27, 2000.
- (27) Buck, E.; Fuhrmann, J. *Macromolecules* 2001, 34, 2172.
- (28) Wang, J.; Müller, M. *The Journal of Physical Chemistry B* 2009, 113, 11384.
- (29) Kobayashi, M.; Yamaguchi, H.; Terayama, Y.; Wang, Z.; Ishihara, K.; Hino, M.; Takahara, A. *Macromolecular Symposia* 2009, 279, 79.
- (30) Habicht, J.; Schmidt, M.; Rühle, J.; Johannsmann, D. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 1999, 15, 2460.
- (31) Wei, Q.; Cai, M.; Zhou, F.; Liu, W. *Macromolecules* 2013, 46, 9368.
- (32) Flood, C.; Cosgrove, T.; Espidel, Y.; Howell, I.; Revell, P. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2007, 23, 6191.
- (33) Horkay, F.; Tasaki, I.; Basser, P. J. *Biomacromolecules* 2000, 1, 84.
- (34) Peng, S.; Wu, C. *Macromolecules* 2001, 34, 568.

- (35) Almeida, H.; Amaral, M. H.; Lobão, P. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 2012, 06, 01.
- (36) Han, X.; Zhang, X.; Zhu, H.; Yin, Q.; Liu, H.; Hu, Y. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2013, 29, 1024.
- (37) Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J.-F.; Jerome, R.; Klein, J. *Nature* 2003, 425, 163.
- (38) Yoshizawa, H.; Israelachvili, J. *The Journal of Physical Chemistry* 1993, 97, 11300.
- (39) Ramakrishna, S. N.; Espinosa-Marzal, R. M.; Naik, V. V.; Nalam, P. C.; Spencer, N. D. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 2013, 29, 15251.
- (40) Odijk, T.; Mandel, M. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 1978, 93, 298.

CHAPITRE 4

Le chapitre 4 est une copie fidèle de l'article publié par le journal *The Royal Society of Chemistry* (2014). L'article intitulé ***Organophosphonic acids as viable linkers for the covalent attachment of polyelectrolyte brushes on silica and mica surfaces*** a été conçu par la contribution des co-auteurs : Olga Boronzenko, Prof. Suzanne Giasson, Prof. Will Skene. Ma contribution se limite à la **section 4.4.4 Caractérisation de surfaces par SFA**. Spécifiquement ma contribution est associée à l'exécution des profils de forces en fonction de la distance de séparation, l'évaluation du frottement entre les surfaces recouvertes par des brosses de PAA, ainsi que la préparation du manuscrit et l'analyse des résultats.

Organophosphonic acids as viable linkers for the covalent attachment of polyelectrolyte brushes on silica and mica surfaces



4.1 Abstract

We report the first successful preparation of polyelectrolyte brushes using an ATRP initiator that was covalently grafted to silica and mica substrates via an organophosphonic acid. Covalent attachment of the initiator to silica and mica and its subsequent synthesis of polyacrylic acid (PAA) and poly(sulfopropyl methacrylic acid) brushes by water mediated-ATRP was confirmed by ATR-FTIR, ellipsometry, AFM, and contact angle measurements. The initiator–substrate bond was robust and could resist a large range of pH in the absence of salt. Interactions between PAA brushes anchored to mica via the organophosphonic acid initiator were investigated using the Surface Forces Apparatus. The results confirmed the robustness of the initiator–mica bond as the brushes could resist shearing and compression under relatively high applied loads.

4.2 Introduction

Grafting of polymer brushes is a particularly versatile way of tailoring the surface properties of materials such as wettability, lubrication, and biocompatibility.^{40–42} Polymer brushes are monolayers of polymer chains with one chain end tethered to a surface. Polymer brushes are generally observed for large surface density of grafted chains for which the limited space forces the chains to stretch. The polymer chain conformation depends on the grafting density, molecular weight and chemical composition of the grafted chains.⁴³ In addition, end-tethered polymer brushes can change their conformation in response to the external trigger such as solvent quality, pH and/or ionic strength.⁴⁴ This dynamic behavior is widely exploited for developing smart materials, having tunable surface properties.^{42,45–47} One of the most suitable methods for preparing polymer brushes having a controlled grafting density and thickness is the *grafting-from* approach. This relies on synthesizing polymers directly from an initiator-modified surface in a well-defined manner.⁴⁸ By controlling the initiator surface coverage and the polymer molecular weight, a wide range of polymer grafting densities and chain conformations are possible.⁴³

Silicon oxide derivatives are widely used as substrates for synthesizing and characterizing polymer brushes.⁴⁹ Silica surfaces have a significant number of silanol groups that can undergo silanization reactions with organosiloxanes.⁵⁰ Surface polymerization takes advantage of an organosiloxane initiator monolayer that is covalently anchored to the surface via a Si–O–Si bond.^{51,52} However, the labile siloxane bond between the surface and the initiator is susceptible to hydrolysis, leading to polymer cleavage from silica substrates in aqueous media under extreme pH and ionic strengths.^{53,54} Organophosphonic acids are attractive alternatives to organosiloxanes for anchoring polymers to substrates. This is in part owing to the multiple bonds occurring between organophosphonic acids and various substrates.⁵⁵⁻⁵⁷ These are expected to give rise to robustly grafted uniform monolayers. Indeed, grafted organophosphonic acids have shown higher stability than siloxanes on metallic surfaces even at pH 7.5 for 7 days.⁵⁸ For this reason, organophosphonic acids have also been grafted onto silica surfaces for various purposes such as immobilizing biological molecules,^{59,60} biosensor applications,⁶¹ and organic thin-film transistors.⁶²⁻⁶⁵ Despite their widespread use, only a limited number of studies have investigated the controlled surface polymerization from organophosphonic acid initiators and these exclusively focused on metal surfaces.⁶⁶⁻⁷⁰ We therefore report the first controlled ATRP of polyelectrolytes using an organophosphonic acid initiator covalently attached to silica and mica substrates. Polyacrylic acid and poly(sulfopropyl methacrylic acid) brushes were examined owing to their known responsiveness to pH and ionic strength. They were additionally targeted to elucidate the role of brush conformation and electrostatic interactions in controlling adhesion and friction forces between surfaces in an aqueous environment. This is important because the use of dense end-grafted polyelectrolyte brushes has often been proposed for their remarkable lubricating properties. However, the role of the polymer's conformation and its degree of ionization in controlling friction remains unclear.^{41,71-73} Water-mediated ATRP was chosen because it is fast, straightforward, and compatible with the targeted hydrophilic monomers.⁷⁴ In addition, the desired polyelectrolytes can be prepared without additional experimental conditions and organic solvents that otherwise are incompatible with accurate surface measurements using a Surface Forces Apparatus (SFA). Herein, we demonstrate as a proof-of-concept that the organophosphonic acid (**5**, Scheme 1) is a viable alternative to its siloxane derivative for the ATRP of polyelectrolytes that are covalently grafted on both silica and mica substrates.

4.3 Experimental section

4.3.1 Materials and chemicals

Silicon wafers were obtained from University Wafer Co (100-mm diameter, boron-doped, (100) orientation, one side polished). All chemicals were used as received from Aldrich unless specified. Copper bromide (CuBr) was purified according to the previous report.⁷⁵ MilliQ water was obtained from Millipore A10 purification system with a resistivity of 18.2 M Ω ·cm at 25° C. All surface manipulations were performed under an air flow cabinet and all glassware was carefully cleaned and oven-dried at 120° C overnight.

4.3.2 5 Synthesis

11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-phosphonic acid was synthesized in five steps similarly to previously reported method (see Figure 4.S1 for synthetic scheme).⁷⁶

11-Bromo-1-(tetrahydropyranyloxy)undecane (1). In a 100 mL round-bottom flask equipped with a stir bar, 11-bromoundecanol (3.3 g, 13.1 mmol) and a catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid (15 mg, 0.09 mmol) were mixed in dichloromethane (15 mL) at room temperature. The flask was then immersed in an ice bath at 0°C and an excess of 3,4-dihydro-2H-pyran (6 mL, 65.7 mmol) was added drop-wise. After stirring the reaction mixture at room temperature for 73 h, diethyl ether (20 mL) was added. The ethereal layer was washed 3 times with a saturated sodium chloride aqueous solution. It was then dried over MgSO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, eluent – hexane:ether=10:1, stained by vanillin or PMA). The title compound was isolated as a yellowish liquid (3.6 g, 81 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.28–1.42 (m, 18H), 1.54–1.59 (m, 6H), 3.41 (m, 2H), 3.5 (m, 2H), 3.72 (m, 1H), 3.87 (m, 1H), 4.57 (dd, 1H). MS (ESI) *m/z* calculated 359 ([M+Na+H]⁺); found 359.

11-(Diethylphosphoryl)-1-(2-tetrahydropyranyloxy)-undecane (2). In a 100 mL double-neck round-bottom flask fitted with reflux condenser was loaded with **1** (3.6 g, 10.7 mmol). It was then closed with a septum and triethyl phosphite (30 mL, 175 mmol) was

added. The reaction mixture was stirred at 165° C for 48 h. Afterwards, the triethyl phosphite excess was removed by vacuum distillation at 40° C at 4×10^{-2} mm Hg. The title compound was obtained as a yellowish liquid (1.46 g, 35 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.25–1.30 (m, 24H), 1.57 (m, 2H), 1.70 (m, 6H), 3.35–3.37 (m, 1H), 3.85 (m, 1H), 4.08 (m, 4H), 4.56 (dd, 1H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 98.8, 77.4, 77.1, 76.7, 67.7, 62.4, 61.4, 61.3, 30.8, 30.7, 30.5, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 26.3, 25.5, 25.0, 19.7, 16.5. MS (ESI) m/z calculated 415 ([M+Na]⁺); found 415.

11-(Diethylphosphonyl)-undecanol (3). **2** (1.46 g, 3.7 mmol) and pyridinium-*p*-toluene-sulfonate (PPTS; 50 mg, 0.2 mmol) were combined in a 50 mL two-necked flask along with In methanol (15 mL). The reaction mixture was refluxed at 60° C for 48 h. Afterwards, the mixture was cooled to room temperature and dichloromethane (20 mL) was added. The organic layer was washed 3 times with a saturated sodium chloride aqueous solution. It was then then dried over MgSO₄, filtered, and concentrated under reduced pressure. The title compound was isolated as a yellowish liquid (1.1 g, 96 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.26–1.30 (m, 24H), 1.54 (m, 2H), 3.62 (t, 2H), 4.08 (m, 4H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 77.4, 77.1, 76.7, 63.0, 61.4, 32.8, 30.7, 30.5, 29.5, 29.4, 29.3, 26.4, 25.7, 25.0, 22.4, 16.5. MS (ESI) m/z calculated 309 ([M+H]⁺); found 309.

11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-diethylphosphonate (4). In a 100 mL round bottom flask was loaded **3** (1.1 g, 3.6 mmol), anhydrous THF (10 mL), and an aqueous pyridine solution (99.5%; 1 mL, 12.4 mmol). 2-Bromoisobutyryl-bromide (1.2 mL, 9.7 mmol) was dissolved in THF (5 mL) and then it was added dropwise to the reaction mixture over 5 min. The reaction mixture was then stirred overnight at room temperature. Afterwards, petroleum ether (20 mL) was added and the organic layer was washed 3 times with 2 M HCl aq, twice with water, and twicet with a saturated sodium chloride aqueous solution. The organic layer was extracted, dried over MgSO₄, and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting oil was purified by column chromatography (silica; hexane:ethyl acetate=1:9; stained with KMnO₄). The title compound was isolated as a yellow oil (0.6 g, 38 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.31 (24H), 1.67 (m, 2H), 1.92 (s, 6H), 4.08 (m, 4H), 4.16 (t, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 171.8, 66.2, 61.5, 56.0, 30.8, 29.4, 29.1, 28.4, 26.4, 25.8, 24.9, 22.4, 16.5. MS (ESI) m/z calculated 459 ([M+2H]⁺); found 459.

11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-phosphonic acid (5). A 50 mL round-bottom flask was loaded **4** (0.6 g, 1.3 mmol), afterwards bromotrimethylsilane (0.1 ml, 0.76 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and then it was quenched with acetone/water (4/1) mixture. The excess acetone was removed under reduced pressure and the final product was isolated as a yellow powder (475 mg, 1.18 mmol, 90 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.3 (m, 18H), 1.7 (m, 2H), 1.95 (s, 6H), 4.19 (t, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 171.9, 77.4, 77.0, 76.7, 66.2, 57.7, 56.0, 30.8, 29.5, 28.4, 25.8, 25.7, 21.6. MS (ESI) m/z calculated 403 ([M+2H]⁺); found 403. HR-MS (ESI) m/z calculated 403 ([M+2H]⁺); found 403.

4.3.3 Substrate preparation and initiator immobilization

Silicon wafers

Silicon wafers were cut into 1x2 cm² pieces using a diamond pencil, sonicated in acetone for 20 min and then dried under nitrogen. The substrates were activated using a Piranha solution (H₂SO₄(conc.):H₂O₂=70:30 v:v) for 20 min at room temperature. (Caution: Piranha solution is extremely corrosive and should be used with absolute carefulness!) Afterwards, the substrates were removed from the Piranha solution and they were washed with copious amounts of MilliQ water, absolute ethanol, and finally dried thoroughly under nitrogen. The ATRP initiator (**5**) was solubilized in anhydrous dichloromethane (vide infra) at a concentration of 10⁻² M. The clean substrates were immersed into the initiator solution overnight at room temperature under argon. They were then removed from the solution, washed with dichloromethane, and sonicated for 15 min in a triethylamine solution (2 mM) in dichloromethane. Afterwards, the surfaces were rinsed with dichloromethane, dried under nitrogen, and finally annealed at 140°C for 3 h in the oven. The phosphonic acid initiator (**5**) modified surfaces were subsequently either used for ATRP polymer grafting or stored in at desiccator under an inert atmosphere.

SFA samples

Back-silvered mica pieces were glued silver side down to SFA silica discs using an optical adhesive (Norland Products Inc., USA). The prepared surfaces were treated with a H₂O/Ar plasma to generate an active mica silanol surface.¹ The partial pressure of Ar₂ was 80mTorr resulting in total pressure of Ar₂ and water of 300 mTorr. After plasma activation, the disks were immediately transferred into a compartmentalized flask filled with the phosphonic acid initiator solution in anhydrous THF at a concentration of 10⁻² M. The substrates were then removed from the solution, soaked in 2 mM triethylamine solution in THF for 30 min, rinsed with THF, dried under a stream of nitrogen, and finally annealed at 140°C for 3 h. Afterwards, the **5**-modified SFA samples were used for surface initiated (SI) ATRP of sodium acrylate (NaA).

4.3.4 **5** Recycling

The excess of **5** used in the grafting solutions was isolated and reused several times without any detrimental effect either on the grafting or polymerization. A 50 mL round-bottom flask containing the **5** solution was closed with a septum and the solvent was evaporated under a stream of argon until dry. The product was stored in the same flask under argon. The product stability and structural integrity were confirmed by HR-MS (Figure 4.S17).

4.3.5 Synthesis of conventional ATRP initiator and its grafting to silica

The ATRP initiator, 3-(chlorodimethylsilyl)propyl-2-bromoisobutyrate (**6**) was synthesized according to previous reports.⁷⁵ Piranha-treated silicon substrates were exposed to a 10⁻³ M initiator solution in toluene for overnight at room temperature under nitrogen.⁷⁵ Afterwards, the initiator-covered surfaces were washed with toluene, absolute ethanol, and finally dried under a stream of nitrogen. The freshly prepared initiator-functionalized silica

substrates were either used for surface-initiated polymerization or stored in a desiccator until used.

4.3.6 Synthesis of polyacrylic acid (PAA) and poly(3-sulfopropyl methacrylate) (PSPMAA) brushes via ATRP from initiator-functionalized silica and mica surface

A typical polymerization from the initiator-modified substrate (silica or mica) was as follows: bipyridine (129 mg, 0.83 mmol) and CuBr (48 mg, 0.33 mmol) were mixed in 100 mL double-necked round bottomed flask and the mixture was deoxygenated under vacuum and backfilled with argon three times. CuBr₂ (15 mg, 0.07 mmol) was added to the mixture and three vacuum-argon cycles were performed. Sodium acrylate (NaA) (9 g, 95.7 mmol) or 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt (KSPMA) (23.5 g, 95.7 mmol) was solubilized in milliQ water (15 mL) along with methanol (3 mL) at room temperature. The resulting solution was degassed for 30 min by purging it with argon. The monomer was transferred to the catalyst mixture and the mixture was stirred at 50° until a homogeneous brown solution was obtained. The initiator-bearing substrates (maximum 4) were placed into an oven-dried compartmentalized flask, which was deoxygenated under vacuum and backfilled with argon three times. The monomer/catalyst solution was then transferred to the compartmentalized flask by cannula. Polymerization was done for 1 h at room temperature. The reaction was stopped by opening the flask and exposing the catalyst to air. The substrates were removed, soaked in milliQ water for overnight (> 8 h), and then soaked in ethanol for 1 h followed by drying under nitrogen. Under these conditions, the salt is converted to the corresponding acid.

4.3.7 PAA degrafting/swelling studies

Trizma base buffer solutions (0.1 M) were prepared with MilliQ water and the pH was adjusted to 7.5, 9.0, 9.5, 10.0 and 10.5 with different volumes of HCl (0.1 M). The pH was measured with a Symphony SB20 pH meter with Ag/AgCl electrode. The ionic strength was adjusted by adding NaCl (10 mM) to the Trizma buffer solution.

4.3.8 Surface characterization

Contact angle measurements

The water wettability of initiator- and polymer-covered substrates was measured with a FTA200 dynamic contact angle analyzer (First Ten Angstrom) in the equilibrium static mode using MilliQ water as the probe liquid. Fta32 Video software was employed for data analyses. At least three separate measurements were done for each substrate and the average contact angle value was determined within an error of $\pm 3^\circ$.

AFM measurements

All surface topographical studies in air (unless specified) were performed using a MultiMode microscope equipped with a NanoScope V extended controller (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) at room temperature with a constant humidity $\leq 40\%$. The surfaces were imaged in a tapping-mode using an ACTA silicon probe tip from AppNano with a resonance frequency of ~ 300 kHz and a spring constant of 40 N/m. All dry images were obtained at 1 kHz scan rate, medium oscillation damping (15–20%) and resolution of 512 x 512 pixels. NanoScope 7.30 software was used to treat the images. At least three different areas were analyzed for each surface.

All AFM images in liquid were recorded using a Dimension 3100 MultiMode Scanning Probe Microscope equipped with Veeco NanoScope V extended controller (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) by using HYDRA-All-G silicon nitride probes tip A or B. Triangular tip A with a resonance frequency of ~ 66 kHz and a spring constant of 0.29 N/m was used for imaging the polymer-coated surfaces at pH 9.5 and 10.5. Tip B with a resonance frequency of ~ 17 kHz and a spring constant of 0.045 N/m was used at low pH (5.5–8.5). A sample was fixed inside a custom-made Teflon liquid cell, filled with buffer solution, and left to equilibrate for at least 2 h before scanning. All images were done in the tapping mode at 1 kHz scan rate with an image resolution of 512 x 512 pixels and weak oscillation damping (10–15%). NanoScope 7.30 software was used to treat the images. A scratch on the polymer layer was made by using a scalpel and the height difference between bare substrate and an outer

layer of the polymer film was measured by step-height analysis at three different regions for each sample.

Spectroscopic ellipsometry

The thickness of the initiator- and polymer-coated silica substrates was measured using an Ellipsometer M2000V from J.A.Woollam Co at a 75° angle of incidence at room temperature in air. The wavelength range from 370 to 1000 nm was used. Three different spots were analyzed for each sample. The modeling and data fitting were performed using the WVASE32 software (J. A. Woollam Co, version 3.768). A 2 nm (± 0.03 nm) thick silicon oxide layer was measured prior to surface modification and it was considered as a constant when modeling the initiator and polymer layers using the Cauchy layer, assuming transparent and homogeneous polymer films.

Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy (ATR-IR)

ATR infrared spectra of the initiator- and polymer-modified silicon wafers were recorded with a Tensor 27 Bruker Optics spectrometer equipped with a Harrick Seagull accessory. A germanium ATR crystal was used with p-polarized light at an incidence angle of 60°. The spectra were compile from 1024 scans at a resolution of 4 cm⁻¹.

Forces measurements with SFA

The surface forces technique (SFA) and detailed experimental procedures for measuring the normal and friction forces are described elsewhere.^{77,78} In brief, two back-silvered molecularly smooth mica surfaces are glued to cylindrically curved silica lenses of radius $R=2$ cm. The force–distance profile between the surfaces is obtained by changing the position of the lower surface using a nanopositioner and measuring the actual variation in the separation distance between the surfaces with an interferometry technique using Fringes of Equal Chromatic Orders (FECO) with subnanometric resolution. The interaction force is then

determined from the deflection of the spring by using Hooke's law.^{38, 39} The upper surface is mounted on a motor-driven sliding device allowing lateral motion. Shearing cycles are carried out by moving the upper surface at constant velocity over a certain distance after which the driving direction is reversed. The upper surface is connected to a vertical cantilever spring whose lateral deflection, allowing the friction force to be determined, is measured using strain gauges with an accuracy of $\pm 10^{-3}$ mN.

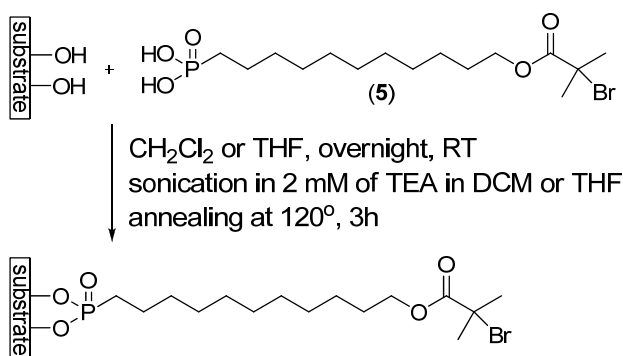
4.4 Results and discussion

4.4.1 Initiator grafting to silica and mica

The rationale for pursuing an organophosphonic acid (**5**) as an ATRP initiator immobilized on silica substrates was to demonstrate that functional groups other than siloxyl derivatives could be used for controlled surface polymerization of polyelectrolytes. This is of importance given the limited number of examples demonstrating the viability of alternate functional groups for the covalent immobilization of *grafted from* polymers on silica substrates. Organophosphonic acids are advantageous over commonly used trialkoxy silyl counterparts because they consistently form monolayers without stringent deposition protocols. The organophosphonic acid derivative (**5**) was prepared as a proof-of-concept to demonstrate that it could sustain ATRP while being covalently attached to silica substrates. The targeted **5** was prepared by expanding upon known methods, starting from commercially available 11-bromoundecanol.⁶⁶ The hydroxyl of 11-bromoundecanol was protected by attaching 2-tetrahydropyranyl group with the presence of catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid. The yield of the protected product **1** was 81%. Nucleophilic displacement of the bromide of **1** by diethyl phosphonate was done in 35% yield. The obtained **2** was deprotected to afford **3** in 96% yield. Next, 2-bromoisobutyryl was introduced to **3** in 38% yield. For the last step, the diethyl groups were removed to afford the final product **5** in 90% yield and 9% overall yield for the five steps.

Owing to the reduced reactivity of silica surfaces towards organophosphonic acids compared to metal oxides, a modified aggregation and growth ("T-BAG") method was used

for grafting the initiator to the substrate.⁷⁹ This was used as an initial grafting protocol because of the limited number of studies of organophosphonic acid grafted to silica and mica substrates.^{60,80} The given surfaces were immersed into either a 10^{-3} M dichloromethane or THF solution of **5** overnight (Scheme 5-1). The substrates were then cleaned in triethylamine solutions of DCM and THF by sonication. This was done to ensure the formation of only a monolayer. The substrates were finally annealed thermally at 120-140° C for 3 h to ensure covalent bonding of the targeted **5** to the substrate.⁷⁹



Scheme 4.1. Schematic representation of **5** coupling to silica or mica surfaces.

The resulting **5**-modified surfaces were characterized by water contact angle, ellipsometry, ATR-FTIR, AFM measurements. Water contact angles of 65° and 62° were observed for the initiator-modified silica and mica, respectively (Table 4.1). Meanwhile, an initiator film thickness of 0.9 nm (Table 4.1) was measured by ellipsometry.

Table 4. 1. Thickness and contact angle of water on **5**-modified silica and polymer brushes

Substrate	Thickness, nm ^a	Contact angle, degrees ^{o a}
5 -modified silica	0.9±0.2 ^b	65±3
5 -modified mica	-	62±3
PAA brushes on 5 -modified silica	17±4	25±3
PSPMAA brushes on 5 -modified silica	13±4	30±3

Concentration of the grafting solution of **5** is 10⁻² M.

^a The thickness was measured by ellipsometry in air after sonication step.

^b The error is a standard deviation from three different measurements.

The measured contact angles were similar to previously reported values for alkylsilane initiator-modified substrates bearing an identical initiating group. The large contact angles measured confirm the increased hydrophobicity of the surface upon grafting of **5**. This suggests that the initiator is coupled to the substrate, especially when comparing the contact angle to Piranha treated native glass slides whose $\theta=0$.⁵³

While water contact angle measurements only provide qualitative evidence for **5** deposited on the substrate, unequivocal evidence of chemical bonding of **5** to the SiO₂ substrate was provided by ATR-FTIR. Measurements were done after sonicating the initiator-coated substrate in triethylamine solutions in DCM. This step was to remove any physisorbed initiator. Immobilization of **5** on silica was confirmed by comparing its spectra to an authentic powder sample of **5** that was not attached to a surface. Clear evidence of covalent attachment of the initiator to the substrate is had by examining the 800-1300 cm⁻¹ spectral region (Figure 4.1).⁸¹

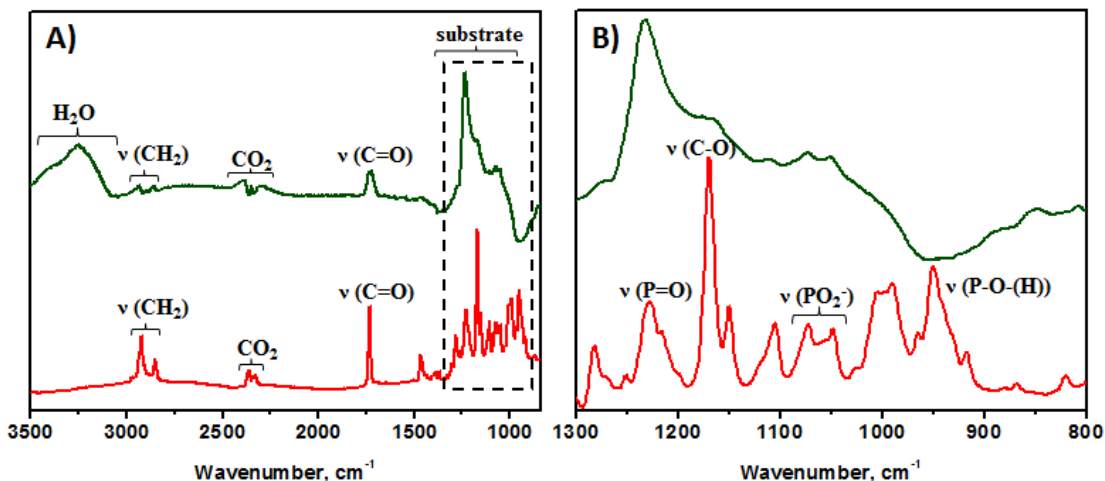


Figure 4. 1. A) ATR-FTIR spectra of **5** as a powder (red line) and immobilized on silica (dark green line). The ATR-FTIR spectrum of bare silica was subtracted from the spectrum of the immobilized **5**. B) Expanded region corresponding to the dashed line from (A).

The loss of the P–O–H signal between 930 and 955 cm^{-1} confirms covalent attachment of **5** to the silica substrate. This is further supported by the vibrations from PO_2^- group at 1072–1048 cm^{-1} observed in the spectrum of **5**-modified silica.

ATR-FTIR was further beneficial for providing information about the surface packing. It is well known that the position of the methylene peak correlates with the degree of ordering of the alkyl chains in the film.^{82–84} The asymmetric CH_2 stretching of disordered chains usually occurs at higher wavenumbers ($\sim 2925 \text{ cm}^{-1}$) than that of well-ordered chains ($\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$). Figure 4.1A shows the different relative intensity of the two characteristics CH_2 peaks for **5** in powder and immobilized **5**. After immobilizing the initiator on silica, the CH_2 stretching dominates at higher wavenumbers, suggesting a weak organization and alignment of the alkyl chains on the surface. This can be attributed to the bulky 2-bromo-2-methylpropionyloxy groups that prevent the layer from forming a close packed arrangement.⁶⁶

Figure 4.2 illustrates the surface topography of the **5**-modified silica (A2, A3) and mica (B2, B3) surfaces. Randomly-distributed particles-like structures having a relative height of ca. 3 nm can be observed on both substrates. Since the length of a fully extended **5** is 2.05 nm (Figure 4.S18), the observed particle-like structures most probably correspond to initiator aggregates on the surface. However, the overall low surface roughness measured by AFM

(rms of 0.4 for silica and 0.2 nm for mica) suggests a relative homogeneous grafted initiator layer.

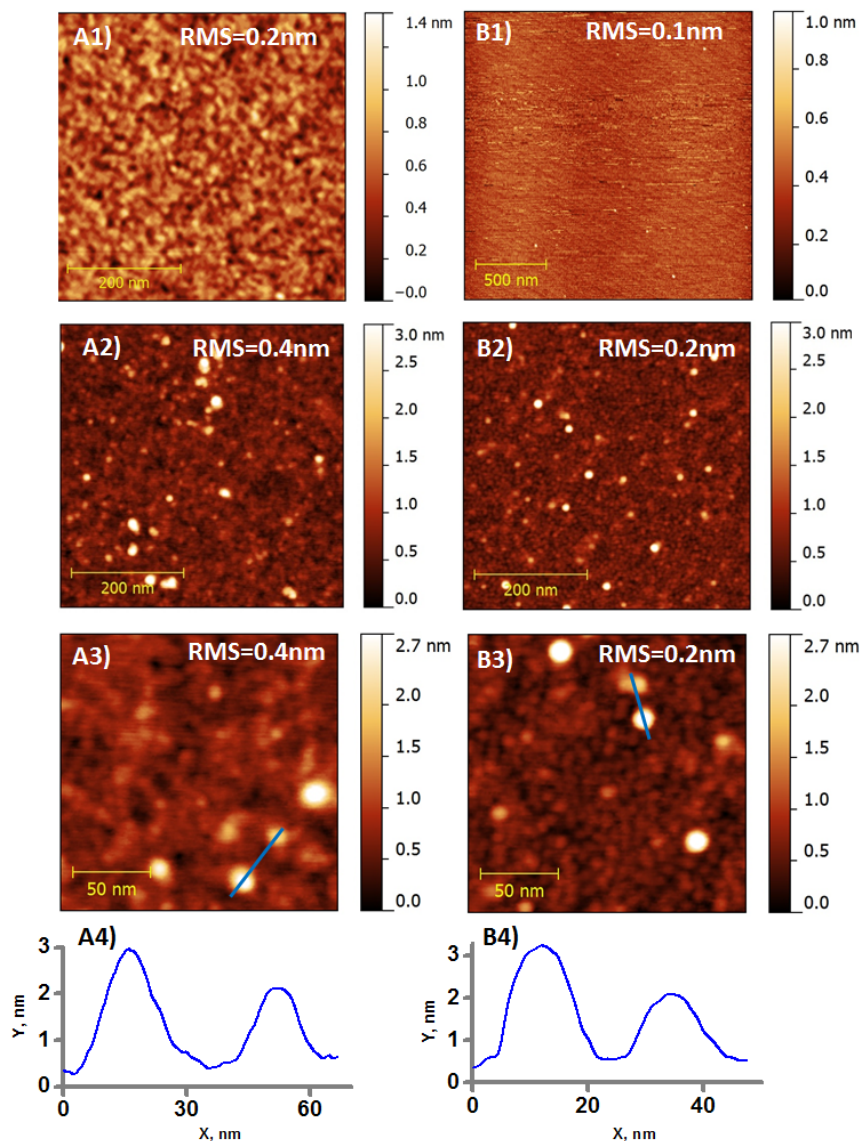
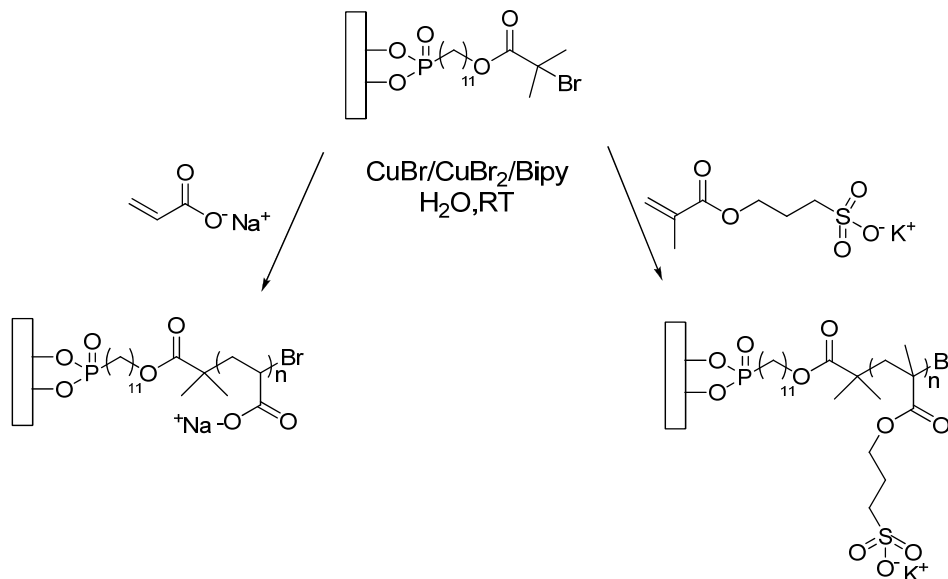


Figure 4. 2. AFM images of native silica (A1 (0.5x0.5 μm)) and native mica (B1 (2x2 μm)), 5-modified silica (A2 (0.5x0.5 μm), A3 (1.75x1.75 μm)), and 5-modified mica (B2 (0.5x0.5 μm), B3 (1.75x1.75 μm)). AFM images (A2, A3, B2, B3) were obtained with SmartSPM (AIST-NT Inc, Novato) in the semicontact mode and Hi-Res C -14/Cr-Au probes (Mikromasch). All images were done in air.

4.4.2 ATRP of immobilized organophosphonic acid initiator

The capacity of **5**-immobilized on silica to initiate the polymerization of different monomers was confirmed by synthesizing polyacrylic acid sodium salt (NaPAA) and poly(3-sulfopropyl methacrylic acid) potassium salt (KPSPMAA) polyelectrolyte brushes (Scheme 5-2). The ATRP of NaA and KSPMA using the **5**-modified silica wafer was done in water at room temperature using a CuBr/Bipyridine catalyst. A CuBr₂ to CuBr ratio of 1:5 was used to moderate the polymerization. This ratio was found to be optimal for fast polymerization and for forming films of sufficient thickness for accurate swelling studies. They were characterized by ellipsometry, ATR-FTIR, AFM and contact angle measurements. After polymerization, the water contact angle of the coated substrates decreased and the grafted layer thickness increased, compared to the original **5**-immobilized substrates (Table 4.1).



Scheme 4.2. Synthetic scheme for the preparation of PAA and PSPMAA brushes from surface immobilized **5**.

The resulting polyelectrolyte brushes were converted to their corresponding acid (COOH) by washing the surfaces with MilliQ water (*vide supra*) as confirmed by ATR-FTIR. The ATR-FTIR spectra of the PAA showed a strong signal at 1575 cm⁻¹, corresponding to COO⁻ (Figure 4.3). Also, the broad peak at 1730 cm⁻¹ indicates the presence of hydrogen-bonded carboxylic acids, consistent with previous reports for similar PAA brushes.⁸⁵ The

presence of both COO⁻ and COOH bands confirms the partial ionization of the carboxylic acid groups. Similarly, the FTIR spectrum of the PSPMAA brushes clearly showed a narrow band at 1730 cm⁻¹, corresponding to the carbonyl. Meanwhile, the sulfonate was confirmed by the two strong peaks at 1195 and 1050 cm⁻¹. These correspond to the asymmetric and symmetric sulfonate stretches.⁸⁶

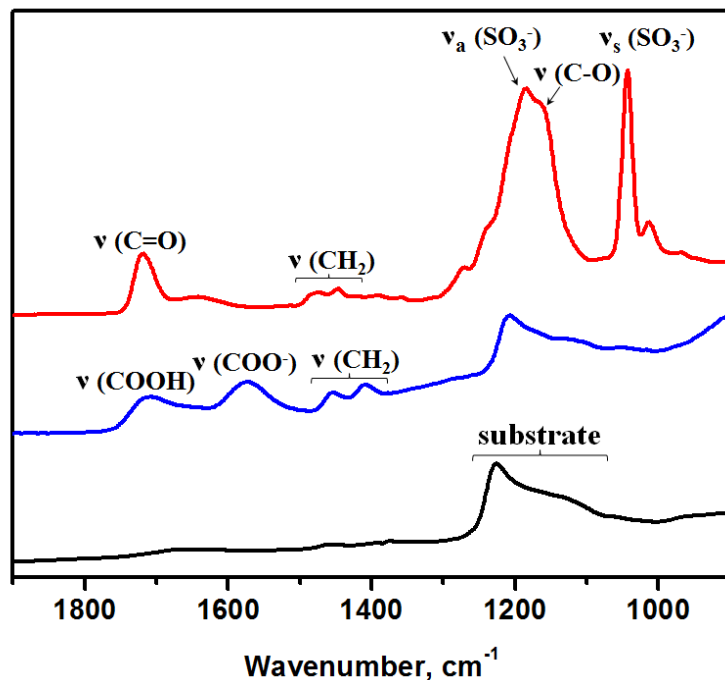


Figure 4. 3. ATR FTIR spectra of PSPMAA (red) and PAA (blue) layers immobilized on silica (black) substrates. PAA and PSPMAA layer thickness is 20 and 13 nm, respectively.

The thickness of the polymerized films was quantitatively determined by ellipsometry. An average dry polymer layer thickness of 17 nm for PAA and 13 nm for PSPMAA was measured after 1 h of polymerization (Table 4.1). Both the PAA and PSPMAA layers were smooth with a rms of 0.4 nm (Figure 4.4 A1-A3) and 0.9 nm, respectively (Figure 4.4 B1-B3).

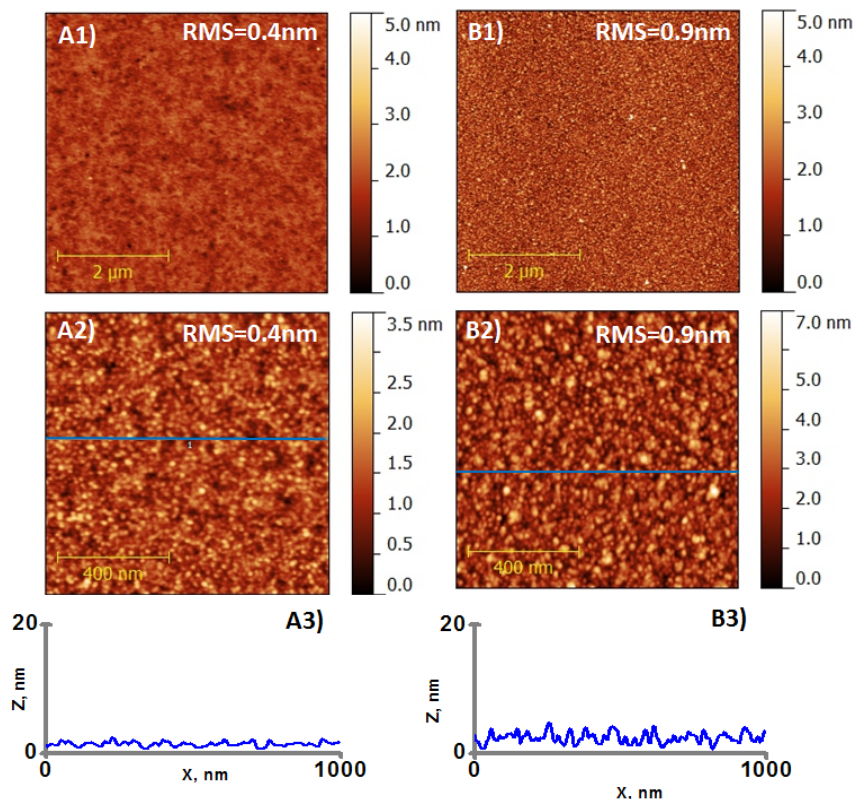


Figure 4. 4. AFM images (A1 (5x5μm), A2 (2x2 μm)) and surface topographical profile (A3) of PAA brushes grafted from **5**-functionalized silica. PAA film thickness=15 nm. AFM images (B1 (5x5μm), B2 (2x2μm)) and surface topographical profile (B3) of PSPMAA brushes grafted from PI-functionalized silica. PSPMAA film thickness=14 nm. All images were done in air.

It should be noted that significant differences in the polymer layer thickness were obtained when polymerizing the same monomer with identical polymerization conditions with immobilized **5** and **6**. While both have the same initiator (bromoisobutyrate), the aliphatic chain separating the surface-bound and polymerizable ends of **5** is longer than **6**. Using similar polymerization conditions and an initiator concentration of 10^{-3} M for the surface functionalization, a dry PAA thickness of 2 nm and 120 nm (Figure 4.S12, A) was measured for silica surfaces coated with **5** and **6**, respectively. The different thickness can be attributed to the different initiator surface coverage (Figure 4.5). Since **6** has a shorter aliphatic segment than **5**, it is expected to form a denser monolayer, resulting in a higher amount of initiating

sites on the surface. We previously showed that an increase in initiator coverage is associated with an increase in water contact angle.^{53,54} An increase in concentration of the grafting solution of **5** (from 10^{-3} to 10^{-2} M) also resulted in an increase in the contact angle (from ca 60 to ca 65 °) as well as an increase in brush thickness (from 2 to 19 nm). Therefore, the smaller contact angle measured for the **5** –covered silica ($60\pm3^\circ$) compared to **6**-covered silica ($72\pm3^\circ$) for the same initiator concentration (10^{-3} M) suggests a difference in the initiator surface coverage. This can explain the difference in the resulting brush thickness.

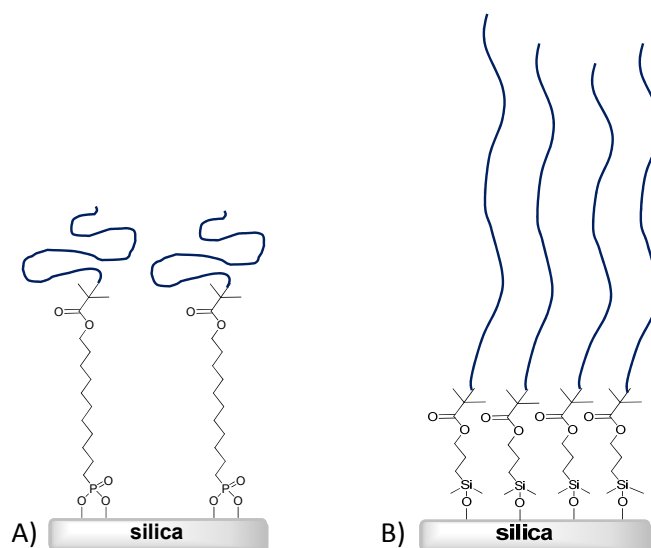


Figure 4.5. Schematic representation of polymer brushes grafted from **6** (A) and **5** (B) immobilized on a silica substrate.

4.4.3 Hydrolytic stability of PAA brushes grafted from a silica immobilized **5** and **6**

The stability of the substrate–initiator bond was investigated with PAA brushes polymerized with the silica immobilized **5** and **6** under similar polymerization conditions. The brush swelling and grafting robustness were assessed by measuring the brush thickness at different pH and ionic strength using the AFM step-height method. The thickness of the PAA layer grafted from **6** progressively decreased with increasing pH from 7.5 to 10.0 in the absence of salt (Figure 4.6). The PAA thickness decrease can arise from either polymer collapse or polymer detachment from the surface. Polymer collapse can be dismissed because

the PAA brush was previously demonstrated to swell with increasing pH for this process.⁵⁴ This swelling behavior is also confirmed experimentally^{2,54,87} and predicted by theory⁸⁸ for weakly charged polyelectrolyte brushes. Therefore, the decrease in PAA thickness is most probably due to polymer degrafting. This is in contrast to previous studies that reported no PAA degrafting from silica immobilized derivatives of **6** in salt-free solutions at pH between 5.5 and 10.5.^{53,85} Different PAA degrees of ionization and initiator coverage resulting from different experimental conditions can account for the observed discrepancy. The polymerization conditions used for water-mediated ATRP (pH 8.5) favor the ionization of the carboxylic acid to its carboxylate, whereas the PAA brushes obtained in non-aqueous-mediated ATRP are expected to be neutral.^{53,85} Indeed, a previous report confirmed no PAA brush swelling at pH < 7.5, regardless of the initiator surface coverage, when the brush was prepared in organic solvents using siloxane initiator-covered silica.⁸⁵ This behavior was explained by the initial hydrophobicity of the PAA brushes prepared in organic solvents that block water and ions from penetrating the brush that would otherwise cleave the substrate–initiator bond. On the other hand, PAA brushes prepared in aqueous-media are significantly swollen at pH 7.5 (Figure 4.6A). They are therefore more permeable to water and ions and favor hydrolysis of the substrate–initiator bond.

The behavior of the PAA brush prepared from the immobilized-**5** is different from that of the immobilized-**6** (Figure 4.6). In contrast to **6**, the brush thickness for the immobilized-**5** significantly increased from pH 9.0 to 10.0, regardless of the ionic strength. This suggests a more stable substrate–**5** bond compared to its substrate–**6** counterpart under similar polymerization conditions. The thickness increase with pH is the result of the increasing number of deprotonated carboxylic acid groups along PAA chains. This causes the electrostatic repulsion between the chains and brush swelling. At higher pH (10.5), the PAA layer thickness slightly increased in salt-free solutions, whereas it drastically decreased in the presence of 10 mM NaCl (Figure 4.6B, S13). Polymer cleavage was reported for PAA prepared from immobilized-**6** at similar pH and with added salt.^{53,85} It was shown, theoretically and experimentally, that salt can promote the dissociation of the carboxylic acids.^{2,88} This leads to highly stretched chains that are hydrated, making the substrate–initiator more susceptible to hydrolysis by hydroxyl ions, and ultimately, polymer detachment.^{53,85} Even though numerous stimuli-sensitive polyelectrolyte brushes studies have been reported,

the exact swelling responses of PAA brushes and the conditions leading to their cleavage from the surface remain unclear. This is in part owing to the lack of systematic control of the initiator grafting density and molecular weight of the brushes between different analyzed samples. Nevertheless, our comparative study (Figure 4.6) clearly shows the resistivity of the substrate–**5** bond towards hydrolysis over a large range of pH, especially in the absence of salt, compared to the substrate–**6** bond. The stability of the substrate–initiator bond was theoretically evaluated using Density Function Theory. This was done by calculating the bond dissociation enthalpy (BDE) of the substrate–initiator bond, using the heats of formation (ΔH_f) of the corresponding compounds. The BDE was calculated according to: $[\Delta H_f(\text{substrate-initiator}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})_n] - [\Delta H_f(\text{substrate}) + \Delta H_f(\text{initiator})]$, where $n=1$ for **6** and $n=2$ for the bidentate bonding for **5** to the surfaces. $\text{Si}(\text{OH})_4$ was used as a representative model for the silica substrate to significantly reduce the computational times. This simplification is valid given only the relative BDE of the substrate–initiator are targeted and not the absolute values. Gas phase geometric optimization was done using the 6-31g* basis set. Single point energies and the corresponding ΔH_f of the optimized geometries were calculated by applying a given solvent continuum. While the absolute ΔH_f cannot be accurately calculated for a given compound, the relative values, and hence the BDE, are highly representative of the actual bond strengths. Therefore, the relative BDE of the different substrate–initiator bonds can accurately be calculated according to: $\Delta \text{BDE} = [\text{BDE}(\text{substrate-5})] - [\text{BDE}(\text{substrate-6})]$. The calculated ΔBDE was 14 kJ/mol (gas phase), 46 kJ/mol (dichloromethane), and 120 kJ/mol (water). The theoretical calculations confirmed the substrate–**5** bond is indeed stronger than the corresponding substrate–**6** bond, especially in water.

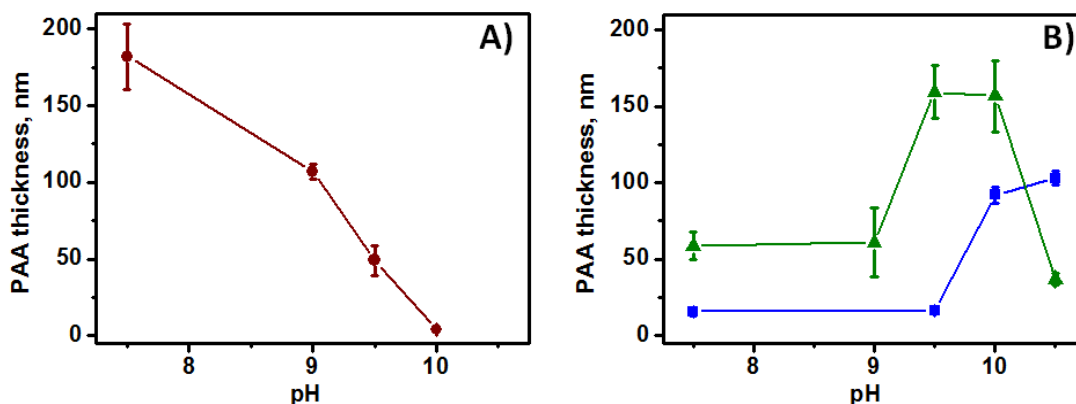


Figure 4.6. A) Variation of the PAA layer thickness grafted from initiator **6** at different pH without added salt. pH was increased from 7.5 to 10.0. Original dry PAA thickness=120 nm. B) Variation of PAA layer thickness prepared from immobilized **5** at different pH without (squares) and with added (triangles) NaCl. Original dry PAA thickness=20 nm. The sample was exposed to non-salty buffer solution with pH increased from 7.5 to 10.5. Sample was soaked in milliQ water for overnight and then exposed to buffer solutions with pH ranged from 7.5 to 10.5 with added salt. All thickness measurements were done in situ using AFM.

4.4.4 Surface forces characterization

Normal and friction forces between two PAA layers of mica immobilized-**5** were measured using SFA under different pH and ionic strength. This was to assess the adhesion, friction and resistance to compression and shear of the polyelectrolyte brushes. The force profiles were measured step-wise during both approach and separation and each separation distance was measured at equilibrium. This was taken at a distance variation of less than 0.5 nm/min. Measurements were done on five different pairs of PAA coated mica surfaces and they were reproduced on different contact positions with the same pair of surfaces. A wait time of 2 hours was set between each approach-separation cycle. The friction forces were measured at different separation distances ranging from large distances (corresponding to a negligible applied normal load) to smaller distances, corresponding to pressure of ca 40 atm for all pairs of surfaces. As for the force profiles, the lateral motion was initiated once the variation in the separation distance was less than 0.5 nm/min. The reported friction forces, F_s , are the average kinetic forces measured in the steady-state conditions (i.e., constant driving

velocity and friction forces). The reported measurements were done at a sliding velocity of 1 $\mu\text{m/s}$ for comparison with previously reported results. All reported friction forces were measured in the absence of surface damage, confirmed by the direct visualization of the contact region with the optical interferometry technique used for force measurements.

Figure 4.7 shows the measured normal force profiles in water at 25 °C for different pH (5.5 and 9.5) and salt concentrations (0 and 10 mM NaCl) between two PAA layers on mica prepared from immobilized-**5**. For given pH and salt concentration, the forces profiles were not systematically reproducible and they exhibited hysteresis. These results suggest significant surface heterogeneity and thickness variability between the pairs analyzed. This most likely is from slight variances in the different degrees of polymerization^{89,90} and polydispersities⁹¹ of the brushes between different samples, even when polymerized in the same reactor using identical polymerization conditions.^{48,92} The variable polydispersity of the polymer brushes are confirmed by AFM surface roughness measurements. The film roughness (rms) of PAA polymerized from mica immobilized-**5** ranged from 1.3 to 2.3 nm (Table 4.S1). This is much rougher than previously reported *grafted to* PAA brushes whose surface roughness was 0.5 nm.² The rough film polymerized from the immobilized-**5** suggests that the polymer molecular weight and/or grafting density are not well controlled with *grafted from*. Therefore, the polymer's structural changes in response to its surroundings cannot be accurately quantified. Nevertheless, the on-approach and separation force profiles measured are typical of those for polymer brushes. Only the on-approach measured surface profiles are illustrated for clarity. It should be noted that the force profiles do not clearly exhibit the long-rang exponential decay that is characteristic of double-layer electrostatic interactions. This would suggest that onset of the repulsion corresponds to the initial compression of the two apposing brush layers (i.e. twice the non-perturbed brush thickness). Half the onset distances for the mica immobilized PAA range between 50 and 225 nm is significantly larger than the measured AFM step-heights for the corresponding silica immobilized PAA of ca 20-160 nm (Fig. 4.7). This can be explained by the two different approaches used to determine thickness with both instruments, AFM and SFA. The AFM thickness (or step-height) was determined using a semi-contact mode, which does not exclude the compression of the brushes. With SFA, the thickness was inferred from the range of the repulsive forces which is sensitive to the non-compressed outer

most segments of the brushes. In addition, the long-ranged repulsive forces may also include some non-contact electrostatic effects. Therefore, it is expected to measure a larger thickness by the non-compressed SFA compared to AFM.

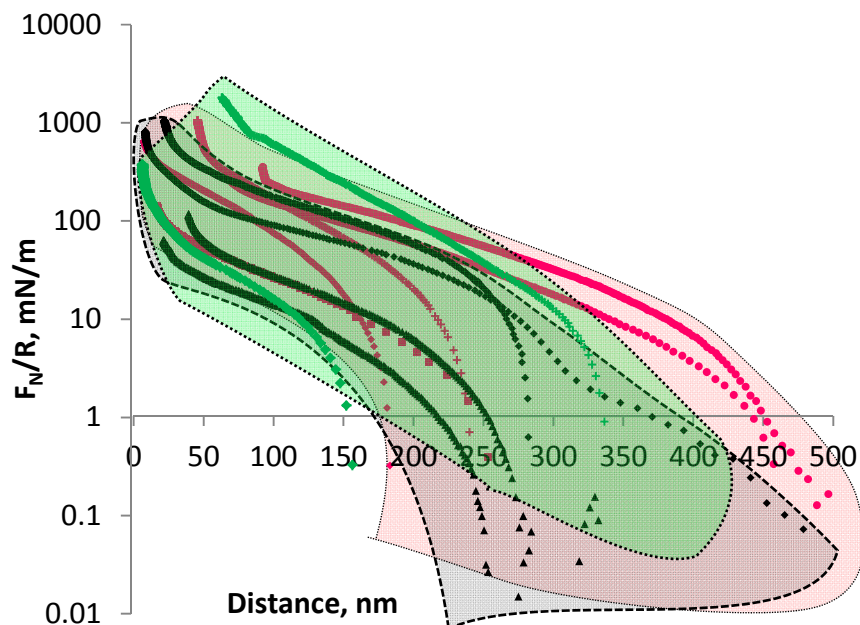


Figure 4.7. Normalized force profiles measured on approaching two opposing PAA brushes across (pink) water, (green) buffer solution pH 9.5 without salt and (gray) buffer solution pH 9.5 with salt. The shade areas represent the variability in the measured force profiles and the most representative profiles are illustrated. The PAA brushes were prepared on five mica pairs obtained from three independent experiments. (■) sample 1, (●) sample 2, (▲) sample 3 (◆) sample 4 and (+) sample 5.

The relationships between the friction force (F_s) and the normal load (F_N) for three different experimental conditions with and without added salt are depicted in Figure 4.8. As can be seen from the normal forces profiles, the responsiveness of the brush to changes in pH and ionic strength cannot be unequivocally identified from the F_s measurements (Figure 4.8). The F_s versus F_N curves are delimited by two linear regimes, which set the limiting values of the friction coefficient. The friction coefficients measured with the different samples range

from ca 0.4 to 1.1 in salt-free water and increase to a maximum value of 3.9 with added salt. The values are relatively high compared to those previously measured between two *grafted to* PAA brushes under similar experimental conditions.² The measured friction coefficients are more consistent with those measured by AFM for poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes *grafted-from* gold.⁸⁷

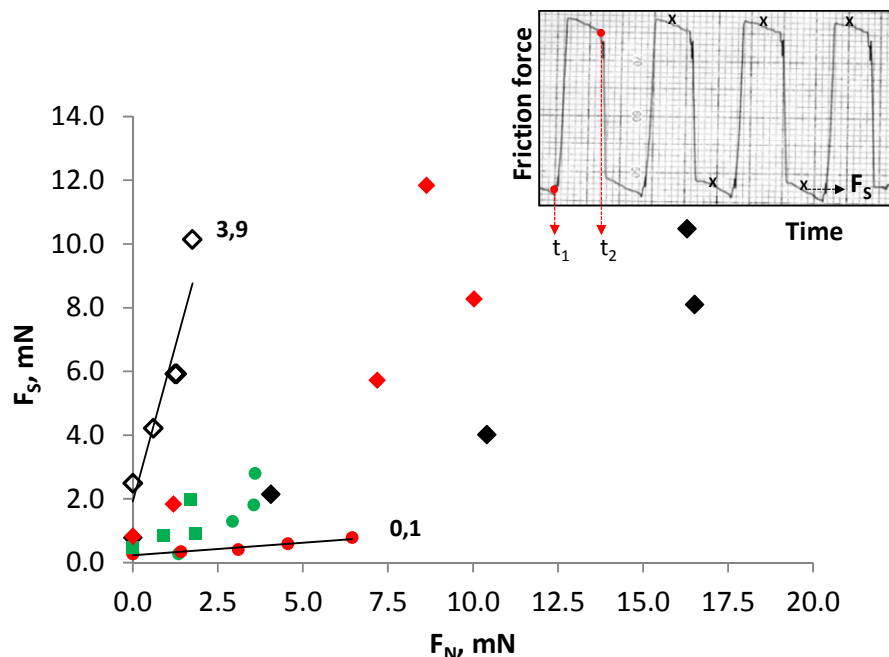


Figure 4.8. Friction force, F_s , as a function of the normal force, F_N , between two opposing PAA brushes measured in water (red symbols), buffer solution pH 9.5 without salt (green symbols) and buffer solution pH 9.5 with 10 mM salt (black symbols). Sample 1 (■), sample 2 (●), and sample 4 different spots (◆, ◇). All measurements were done at a sliding velocity of $1\mu\text{m/s}$. Inset: typical friction traces. t_1 and t_2 illustrate times where sliding direction was reversed.

The different friction coefficients for the *grafted-to* and *grafted-from* PAA brushes are most probably due to variations in the surface roughness, where the rms of *grafted-from* PAA in water was 1.3 as opposed to 0.4 for the *grafted-to* PAA. This is based on the well-known fact that the surface roughness has a significant effect on the friction coefficient, where it

increases with surface roughness.^{93,94} It is worthy to note that although high friction coefficients were obtained, the surfaces were not damaged during the force analyses. No surface damage was observed even under applied loads up to 20 mN/m, corresponding to pressures of ca 40 atm. This confirms the strong covalent attachment of the organophosphonic acid to the mica substrate and illustrates the suitability of this anchoring group as a robust alternative to siloxanes.

4.5 Conclusions

An organophosphonic acid (**5**) was investigated as an alternative to commonly used organosiloxanes for robustly immobilizing an ATRP initiator to silica and mica. Covalent attachment of a monolayer of **5** to both mica and silica substrates was possible. We demonstrated for the first time that the covalently grafted **5** to silica underwent surface polymerization of NaPAA and KPSPMAA via water-mediated ATRP to afford polyelectrolyte brushes. The swelling behavior of the resulting grafted PAA brushes and their resistance to cleavage from the substrate at pH<10.5 demonstrated the robustness of the **5**–substrate bond. The robustness of the **5**–mica bond was further illustrated by surface force measurements, where PAA brushes resisted shearing and compression upwards of several atmospheres. It was successfully proven that organophosphonic acids are viable alternatives to siloxanes derivatives for the robust covalent attachment of ATRP initiators to silica surfaces. **5** is an attractive anchor for preparing covalently immobilized responsive smart materials that can sustain a wide range of environmental conditions. Meanwhile, SFA measurements demonstrated the complexity of controlling the thickness and surface homogeneity of PAA brushes prepared from water-mediated ATRP. The polydispersity and molecular weight of the polyelectrolytes *grafted-from* **5**-substrates are important parameters that need to be examined in more detail because they affect the surface roughness of the polymer film and the brush surface properties.

4.6 Acknowledgements

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Fondation Québécoise pour la Recherche en Nature et Technologies are acknowledged. Canadian Foundation for Innovation is also acknowledged for additional equipment and infrastructures. The Center for Self-Assembled Chemical Structures is also acknowledged. The authors thank Prof. C. Pellerin and Ms. M. Richard-Lacroix for access to the ATR-FTIR instrument and measurements, respectively. AIST NT and Mr. A. Kayev are also acknowledged for high resolution AFM images of the **5**-modified substrates.

4.7 Supporting information

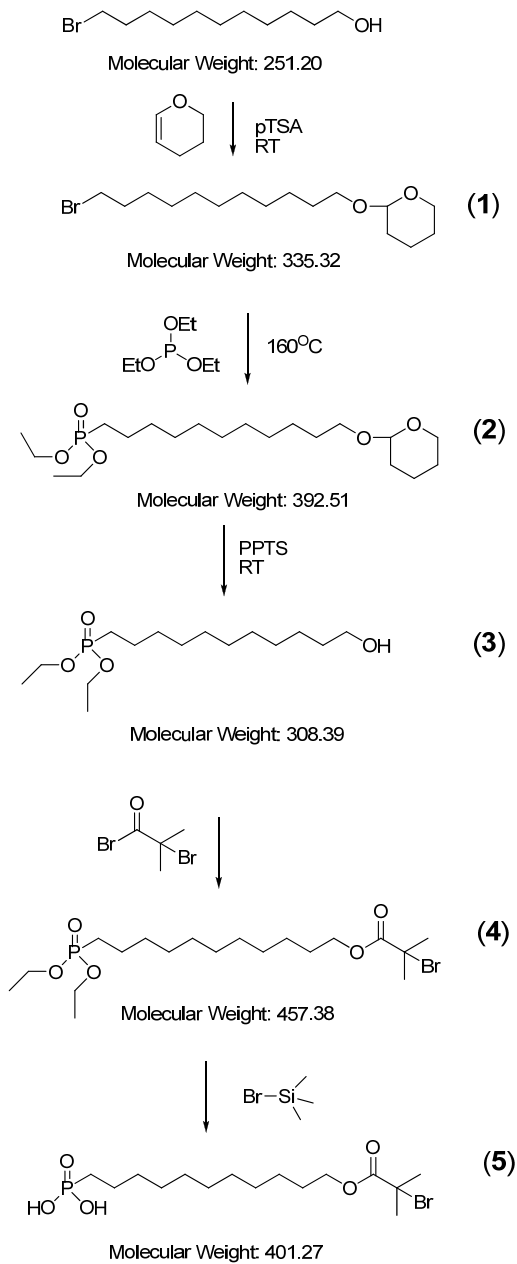


Figure 4.S1. Synthetic scheme for the preparation of phosphonic initiator (5).

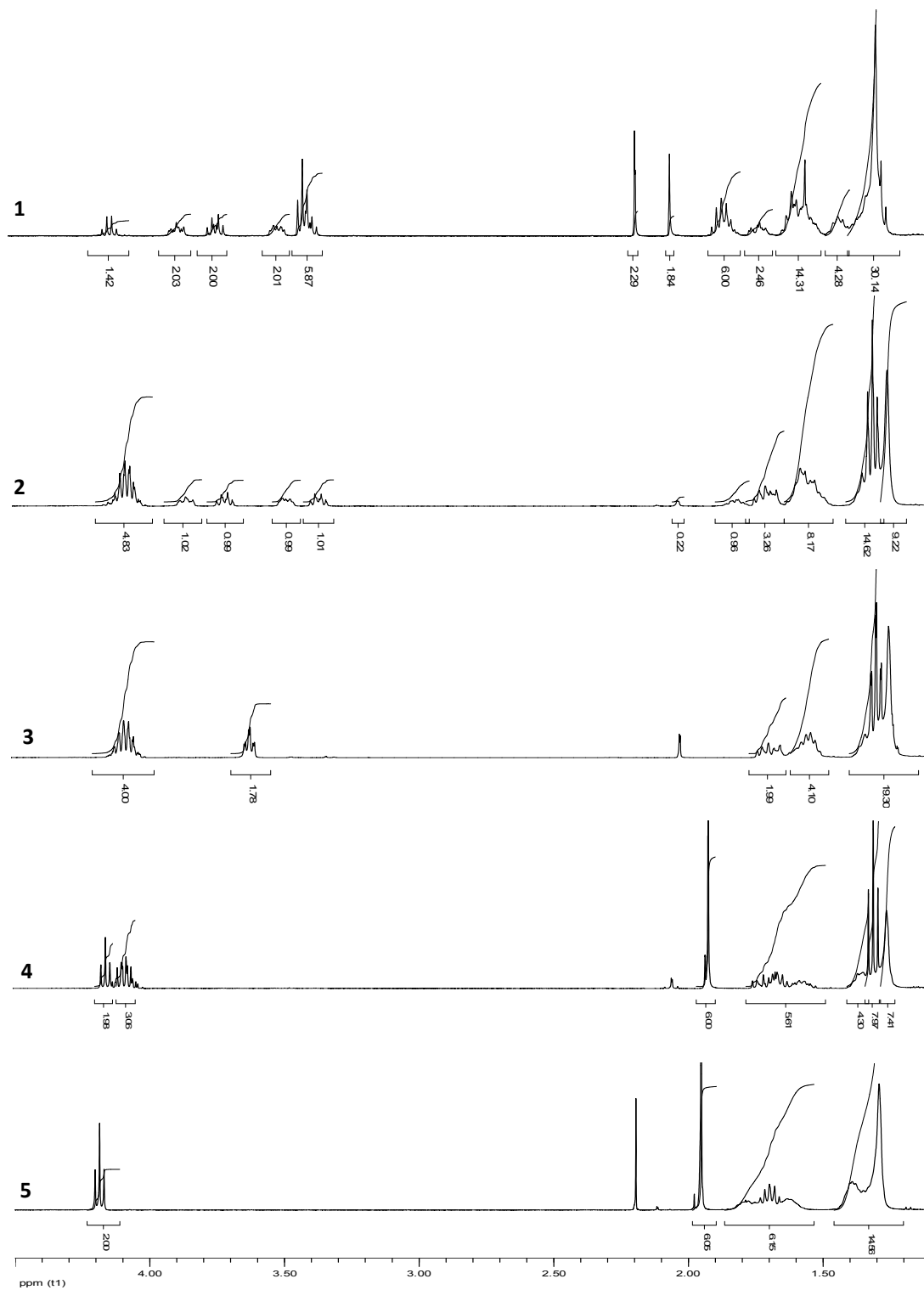


Figure 4.S2. ^1H NMR spectrum of **1**, **2**, **3**, **4** and **5** in chloroform.

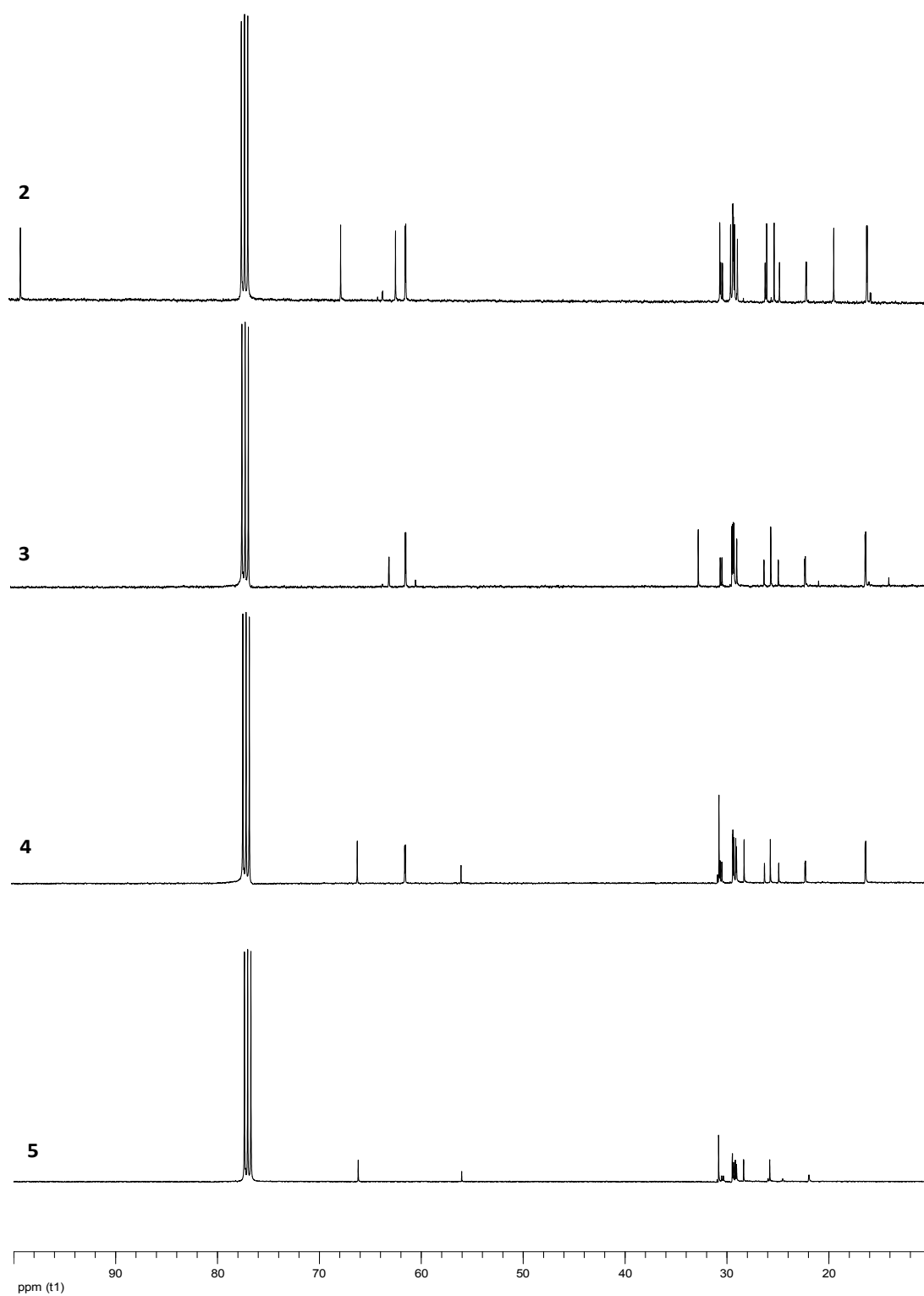


Figure 4.S3. ^{13}C NMR spectrum of **2**, **3**, **4** and **5** in chloroform.

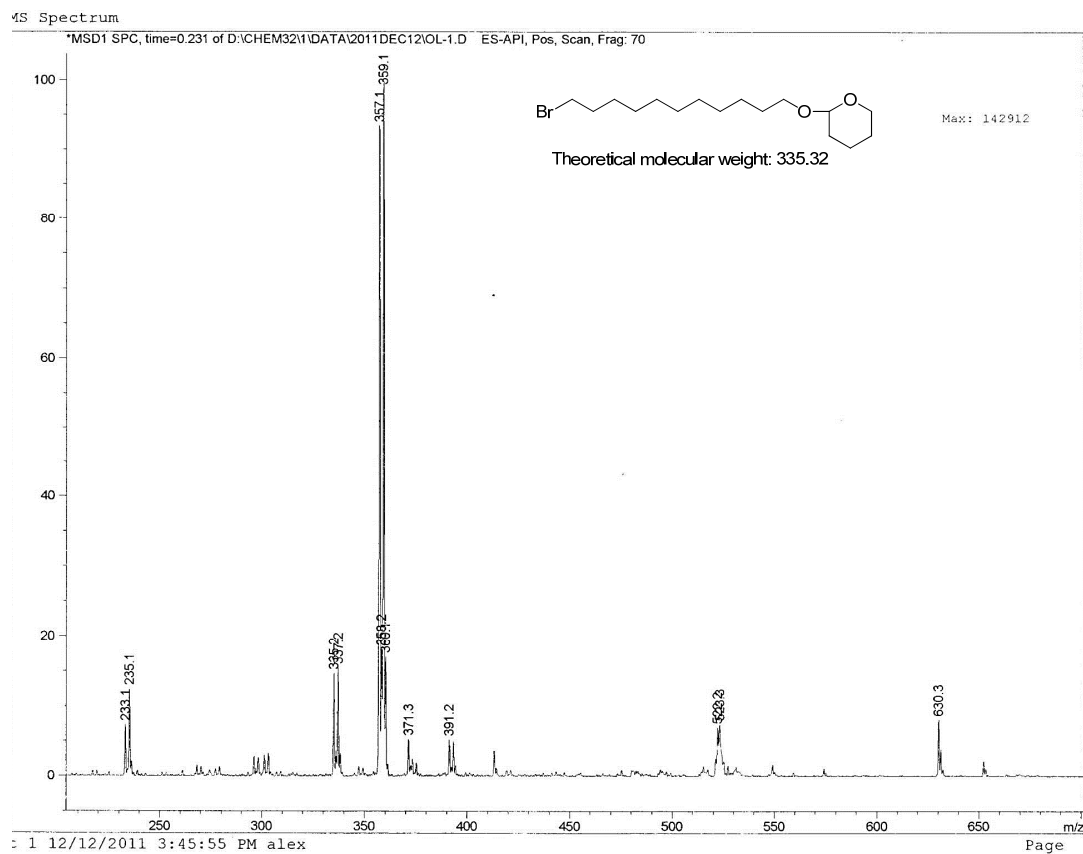


Figure 4.S4. Mass spectrum of 1.

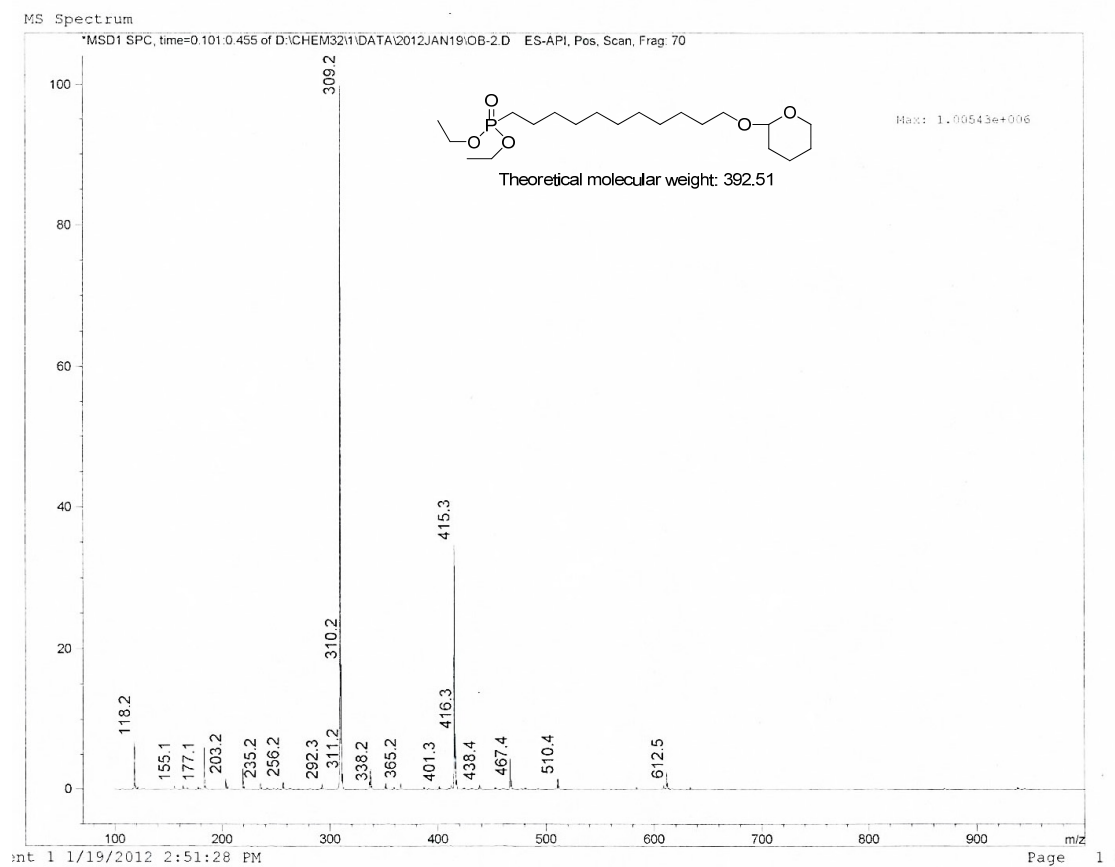


Figure 4.S5. Mass spectrum of 2.

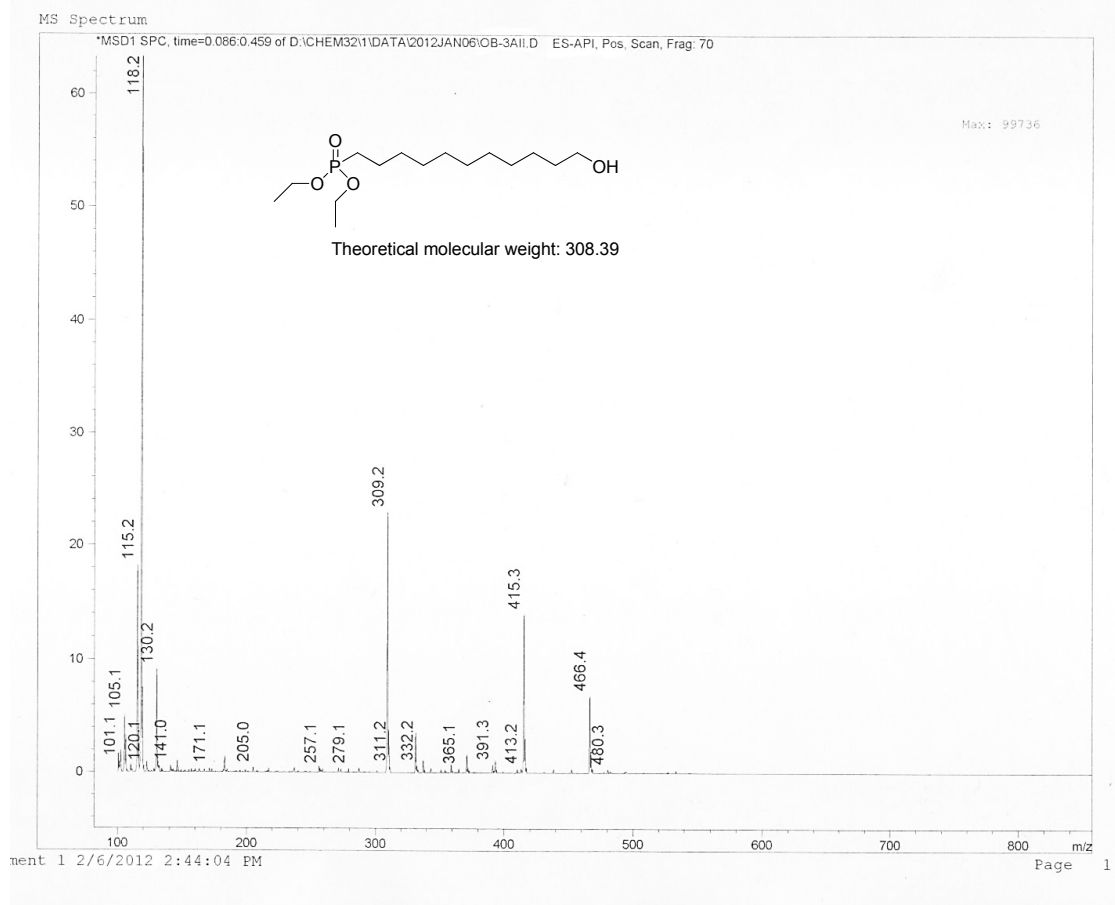


Figure 4.S6. Mass spectrum of **3**.

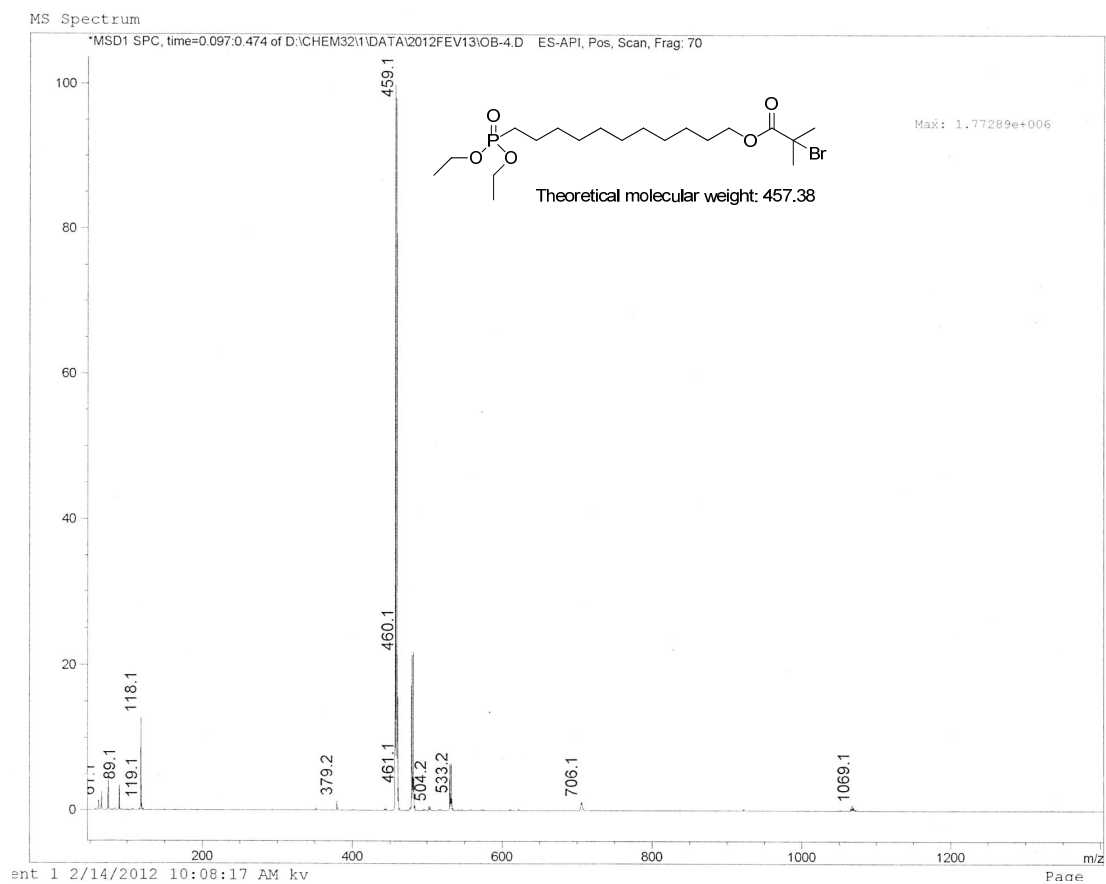


Figure 4.S7. Mass spectrum of 4.

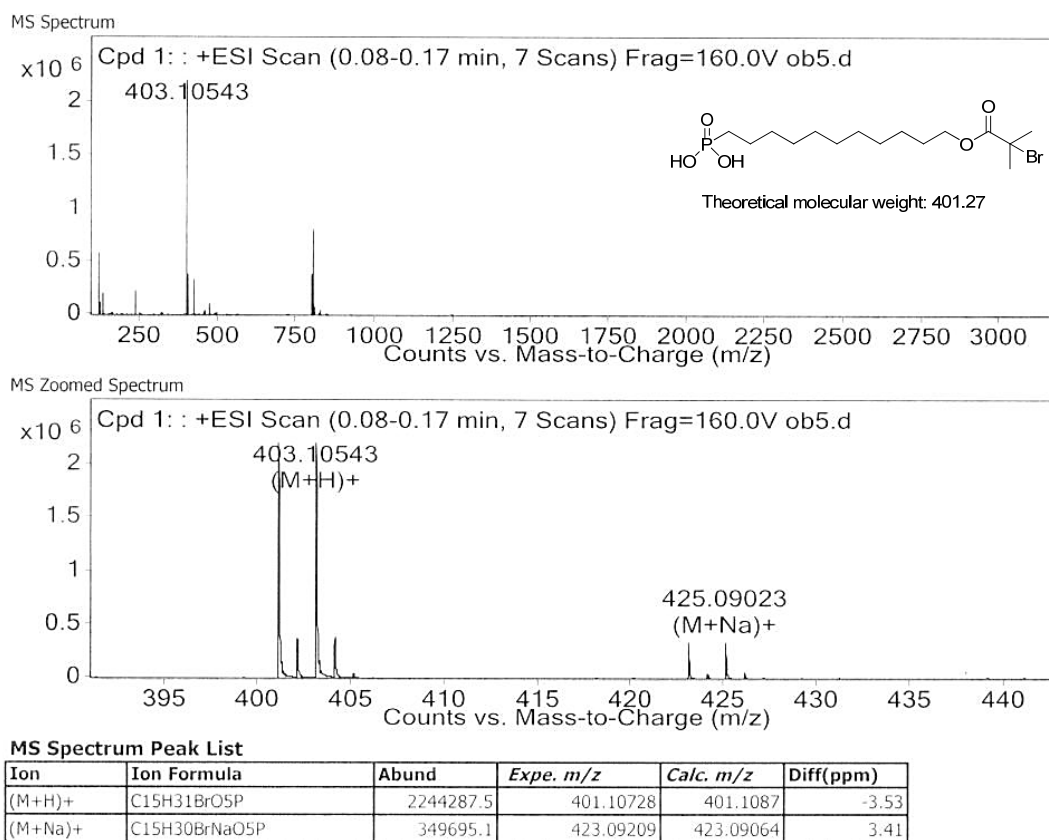


Figure 4.S9. High resolution mass spectrum of **5**.



Figure 4.S10. High resolution mass spectra of freshly synthesized **5** (B) after 5 recycling cycles.

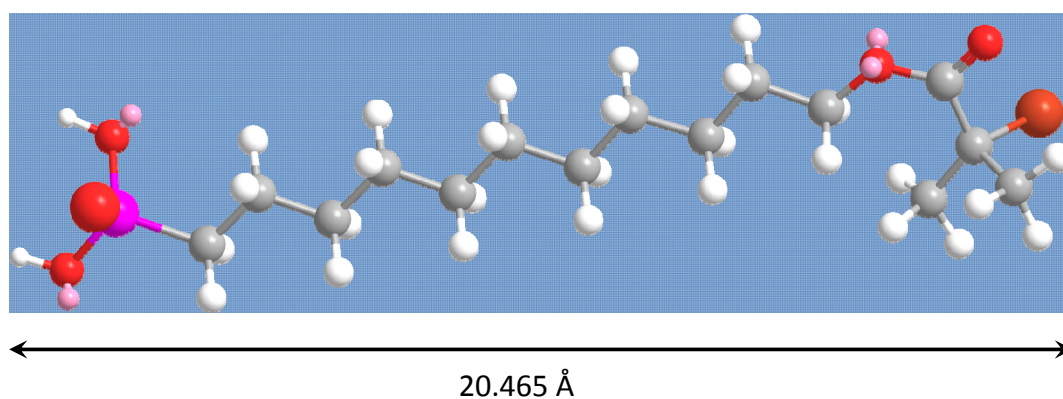


Figure 4.S11. Theoretically calculated length of **5** after energy minimization. Chem3D software was used in option MM2, with a RMS gradient of 0.100.

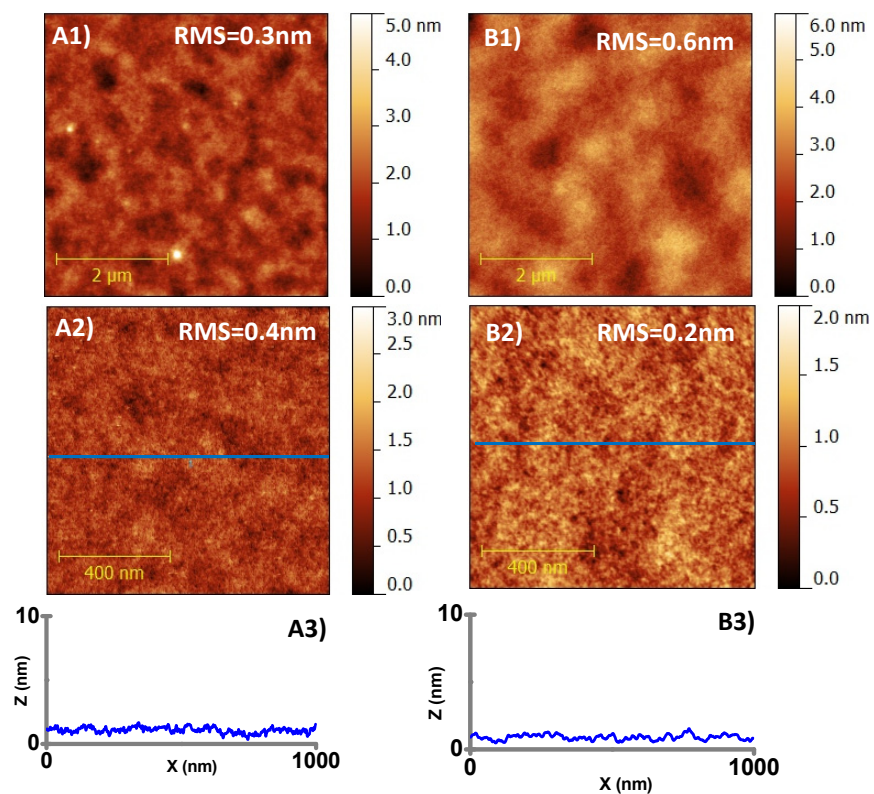


Figure 4.S12. PAA (A) and PSPMAA (B) brushes on silica. Polymer grafting reaction was performed with the conventional (siloxane) initiator. Thickness of PAA layer = 120 nm and PSPMA layer =156 nm.

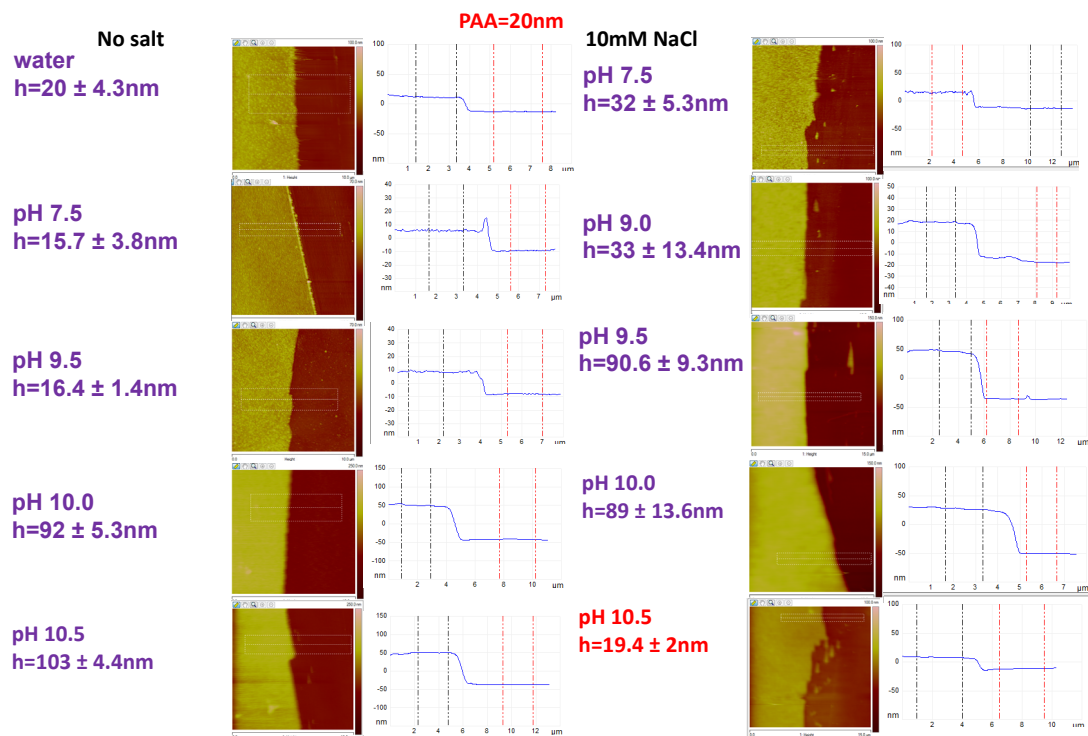


Figure 4.S13. Degrafting studies of PAA brushes synthesized from **5**-modified silica wafer. Thickness of PAA layer in air = 20nm.

Table 4.S1. PAA layer roughness measured under different conditions. The size of analyzed area is 4x4um. Polymer grafting reaction was performed with **5**.

Conditions	Roughness, $\pm 0.2\text{nm}$
water	1.3
pH 9.5 no salt	1.5
pH 9.5 with added 10mM NaCl	2.3

4.8 References

- (1) Minko, S. *Polym. Rev.* **2006**, *46*, 397.
- (2) Rühe, J.; Ballauff, M.; Biesalski, M.; Dziezok, P.; Gröhn, F.; Johannsmann, D.; Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R.; Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H. In *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture I*; Schmidt, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: 2004; Vol. 165, p 79.
- (3) Azzaroni, O. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2012**, *50*, 3225.
- (4) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schuwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H. A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5437.
- (5) Hui, C. M.; Pietrasik, J.; Schmitt, M.; Mahoney, C.; Choi, J.; Bockstaller, M. R.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater.* **2013**.
- (6) Tokarev, I.; Motornov, M.; Minko, S. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6932.
- (7) Degennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
- (8) Tsujii, Y.; Ohno, K.; Yamamoto, S.; Goto, A.; Fukuda, T. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1.
- (9) Tripp, C. P.; Hair, M. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5693.
- (10) Schwartz, D. K. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107.
- (11) Zhao, X. L.; Kopelman, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11014.
- (12) Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 6282.
- (13) Wasserman, S. R.; Tao, Y.-T.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 1074.
- (14) Borozenko, O.; Godin, R.; Lau, K. L.; Mah, W.; Cosa, G.; Skene, W. G.; Giasson, S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8177.
- (15) Lego, B.; Skene, W. G.; Giasson, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4384.
- (16) Tugulu, S.; Barbey, R.; Harms, M.; Fricke, M.; Volkmer, D.; Rossi, A.; Klok, H.-A. *Macromolecules*, **2006**, *40* (2), 168.
- (17) Hotchkiss, P. J.; Jones, S. C.; Paniagua, S. A.; Sharma, A.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Marder, S. R. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 337.

- (18) Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777.
- (19) Cattani-Scholz, A.; Pedone, D.; Dubey, M.; Neppl, S.; Nickel, B.; Feulner, P.; Schwartz, J.; Abstreiter, G.; Tornow, M. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1653.
- (20) Midwood, K. S.; Carolus, M. D.; Danahy, M. P.; Schwarzbauer, J. E.; Schwartz, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 5501.
- (21) Cattani-Scholz, A.; Pedone, D.; Blobner, F.; Abstreiter, G.; Schwartz, J.; Tornow, M.; Andruzzi, L. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 489.
- (22) Liao, K. C.; Ismail, A. G.; Kreplak, L.; Schwartz, J.; Hill, I. G. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3081.
- (23) McDermott, J. E.; McDowell, M.; Hill, I. G.; Hwang, J.; Kahn, A.; Bernasek, S. L.; Schwartz, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12333.
- (24) McDowell, M.; Hill, I. G.; McDermott, J. E.; Bernasek, S. L.; Schwartz, J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*.
- (25) Bora, A.; Pathak, A.; Liao, K. C.; Vexler, M. I.; Kuligk, A.; Cattani-Scholz, A.; Meinerzhagen, B.; Abstreiter, G.; Schwartz, J.; Tornow, M. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*.
- (26) Minet, I.; Delhalle, J.; Hevesi, L.; Mekhalif, Z. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2009**, *332*, 317.
- (27) Barthelemy, B.; Devillers, S.; Minet, I.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2011**, *354*, 873.
- (28) Babu, K.; Dhamodharan, R. *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3*, 109.
- (29) Devillers, S.; Barthelemy, B.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. *Appl. Mater. Inter.* **2011**, *3*, 4059.
- (30) Barthelemy, B.; Devillers, S.; Minet, I.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 466.
- (31) Chen, M.; Briscoe, W. H.; Armes, S. P.; Cohen, H.; Klein, J. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1303.
- (32) Raviv, U.; Frey, J.; Sak, R.; Laurat, P.; Tadmor, R.; Klein, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 7482.
- (33) Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J.-F.; Jérôme, R.; Klein, J. *Nature* **2003**, *425*, 163.

- (34) Schorr, P. A.; Kwan, T. C. B.; Kilbey, S. M.; Shaqfeh, E. S. G.; Tirrell, M. *Macromolecules* **2002**, *36*, 389.
- (35) Lego, B.; Skene, W. G.; Giasson, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 379.
- (36) Liberelle, B.; Banquy, X.; Giasson, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 3280.
- (37) Israelachvili, J. *J Colloid. Interf. Sci.* **1973**, *44*, 259.
- (38) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1978**, *74*, 975.
- (39) Israelachvili, J. N.; McGuiggan, P. M.; Homola, A. M. *Science* **1988**, *240*, 189.
- (40) Paniagua, S. A.; Hotchkiss, P. J.; Jones, S. C.; Marder, S. R.; Mudalige, A.; Marrikar, F. S.; Pemberton, J. E.; Armstrong, N. R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7809.
- (41) Silverman, B. M.; Wieghaus, K. A.; Schwartz, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 225.
- (42) Hanson, E. L.; Schwartz, J.; Nickel, B.; Koch, N.; Danisman, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16074.
- (43) Woodward, J. T.; Ulman, A.; Schwartz, D. K. *Langmuir* **1996**, *12*, 3626.
- (44) Quinones, R.; Raman, A.; Gawalt, E. S. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 8774.
- (45) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, *1*, 45.
- (46) Allara, D. L.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1985**, *1*, 52.
- (47) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270.
- (48) Anderson, H. H. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 108.
- (49) Borozenko, O.; Ou, C.; Skene, W. G.; Giasson, S. *Polym. Chem.* **2013**.
- (50) Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir* **2008**, *24*, 1550.
- (51) Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1491.
- (52) Nordgren, N.; Rutland, M. W. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2984.
- (53) Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 858.
- (54) Stiernstedt, J.; Nordgren, N.; Wågberg, L.; Brumer Iii, H.; Gray, D. G.; Rutland, M. W. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2006**, *303*, 117.
- (55) Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Brooks, S. J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6817

CHAPITRE 5

Conclusions et perspectives

Un protocole de greffage irréversible d'un copolymère amphiphile, polystyrène-b-poly (acrylate de sodium) PS-b-PANa, sur des substrats de mica et de silice a été développé, en utilisant la «*méthode de greffage sur*» à partir de solution. Les conditions optimales pour obtenir une monocouche homogène et fortement attachée ont été identifiées pour deux différents copolymères PS-b-PANa: PS₃₃-b-PANa₁₅₉ et PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆. Les copolymères amphiphiles PS-b-PANa sont attachés irréversiblement sur des monocouches de polystyrène irréversiblement greffées sur la silice et le mica. L'enchevêtrement des blocs PS du copolymère avec ceux de la monocouche de PS, préalablement greffée, se produit lors d'un recuit effectué à une température de 120 °C. À température ambiante, le copolymère se retrouve fortement attaché au substrat.

Les techniques de caractérisation ont permis de démontrer le succès du greffage pour chacune des étapes. L'activation du mica (par le plasma d'argon et d'eau) et de la silice (activation par solution Piranha) ont permis le greffage des chaînes de PS fonctionnalisées en bout de chaîne avec une molécule dichloromonosilane. La technique de mesure de l'angle de contact a permis d'évaluer le changement de la mouillabilité des substrats lors des différentes étapes de fonctionnalisation et de greffage. Les angles de contact après le greffage de PS sont proches de 90°, confirmant le caractère hydrophobe des substrats (mica et silice) fonctionnalisés à l'aide de PS. Les angles de contact obtenus sur les monocouches de PS greffées sur le mica sont plus faibles par rapport à ceux obtenus sur la silice. Un résultat semblable été rapporté par Liberelle

et coll.^{1,2} La stabilité de la monocouche de PS dans l'eau, dans les solutions aqueuses à pH 2 et à pH 11 et dans le toluène a été évaluée. La couche de PS a démontré une résistance à l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si, en agissant comme barrière contre l'insertion d'eau à l'interface substrat-polymère, ce qui a également rapporté dans la littérature.¹ Les liaisons covalentes entre les substrats et les chaînes de PS rendent plus stable le greffage du copolymère et minimisent le détachement possible des chaînes, comportement largement connue pour les chaînes physisorbées.³ La surface résultante, après le greffage de la monocouche de PS, est homogène et de faible rugosité. La rugosité est semblable à celle rapportée précédemment pour un système similaire.¹ Ces résultats confirment le greffage d'une monocouche de PS lisse, homogène et stable. L'épaisseur des chaînes greffées a été mesurée par ellipsométrie, AFM et SFA.

L'objectif principal de ce mémoire était d'élucider le rôle de forces électrostatiques sur les propriétés de surface des polymères greffés en bout de chaîne sur des substrats solides, plus particulièrement sur les propriétés de frottement entre surfaces recouvertes de polymères chargés. Le protocole de greffage du copolymère a été choisi en fonction de la solubilité du copolymère PS-b-PANa. La concentration de greffage et le temps d'immersion ont été sélectionnés à partir de la littérature.⁴⁻⁷ Le temps du greffage optimal a été déterminé sur la base du taux de recouvrement de la surface, en évitant la formation des agrégats. L'étude de l'effet de la concentration, du temps d'immersion et de la vitesse d'évaporation de la solution de greffage ont permis d'identifier et de sélectionner les paramètres favorables au greffage du copolymère PS-b-PANa. Le protocole de greffage établi pour le copolymère amphiphile PS-b-PANa a permis de mettre en évidence l'effet de la vitesse d'évaporation sur la rugosité à la surface et sur le taux de recouvrement.

Le gonflement et la réponse des chaînes hydrophiles, du bloc PANa, en fonction de la concentration en sel ont été étudiés à l'aide de la technique d'ellipsométrie. Contrairement aux études précédentes rapportées par Borozenko et coll^{8,9}, les brosses de PANa n'ont démontré aucune variation significative de l'épaisseur (ou gonflement) sous l'effet d'une variation de la force ionique et de la nature des ions.

Le greffage du copolymère PS-b-PAA à partir d'un amorceur organophosphorée est présenté comme une alternative au greffage des brosses de polymères. Les résultats présentés au chapitre 3 et 4 permettent faire une corrélation entre la taille des chaînes greffées et l'évaluation de leurs propriétés de surface.

Comparaison entre deux méthodes de greffage de polyélectrolytes

Le comportement des brosses de PAA obtenues par la «*méthode de greffage à partir de*» présenté dans le chapitre 4 est comparé avec celui des chaînes de PAA provenant du copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉ greffées par la «*méthode de greffage sur*» à partir de solution (chapitre 3). L'épaisseur des chaînes de PAA obtenues par la méthode de «*greffage à partir de*» augmente légèrement dans l'eau (16 nm à sec et 20 nm à dans l'eau milliQ pH 5.5) et à un pH de 10.5, les chaînes présentent une épaisseur équivalente à 5 fois la valeur dans l'eau. Dans le cas des chaînes de PAA provenant du copolymère PS₃₃-b-PAA₃₁₉ greffés par la «*méthode de greffage sur*» à partir de solution, l'épaisseur des chaînes de PAA (provenant du PS₃₃-b-PAA₃₁₉) dans l'eau est presque deux fois la valeur à sec. La réponse à des variations de pH en présence et en absence de sel pour ces chaînes n'a pas pu être clairement élucidée. La variabilité dans les mesures d'épaisseur ne permet pas d'établir une corrélation fiable entre l'épaisseur et la force ionique (ou pH). Il est possible que la taille des chaînes joue un rôle important dans la détermination de l'effet de la force ionique, sur les chaînes des polyélectrolytes chargés. A savoir, pour des longueurs de chaînes relativement faibles, les changements de conformations peuvent être de l'ordre de grandeur de l'erreur de la mesure ou la variabilité de la mesure d'épaisseur.

Comparaison entre le comportement en solution des chaînes de PAA et PANa.

Le comportement des chaînes de PAA et de PANa, provenant des deux copolymères amphiphiles PS₃₃-b-PANa₁₅₉ et PS₃₃-b-PAA₃₁₉, greffées dans les mêmes conditions, «*méthode de greffage sur*» à partir de solution, sont ici comparés. L'épaisseur mesurée à sec, de la couche de ces deux copolymères, greffée sur le PS est similaire. Pour les deux copolymères,

l'épaisseur de la couche dans l'eau correspond à deux fois la valeur à sec. La mesure de l'épaisseur en solution, pour des surfaces modifiées avec le copolymère PS-b-PANa et avec le copolymère PS-b-PAA présente une variabilité importante. Cette variabilité (en termes de rugosité) peut être corrélée à la méthode de greffage. À titre d'exemple, la rugosité à la surface du copolymère amphiphile PS₃₀-b-PAA₁₆₅ greffé par la technique de Langmuir-Schaefer est plus faible (0.52 μm sur une échelle 2 μm x 2 μm).² Ces résultats permettent de conclure que la variabilité peut être associée à la méthode de greffage et que cette variabilité peut avoir un effet important sur le comportement en solution des deux copolymères amphiphiles de masse molaire relativement proche.

D'un autre côté, les substrats modifiés avec les chaînes de PAA (PS-b-PAA, chapitre 4) obtenues par la «*méthode de greffage à partir de*», présentent des épaisseurs à sec qui varient entre 16 et 20 nm soit quatre fois plus grandes que l'épaisseur mesurée à sec pour les chaînes du PANa, obtenues par la «*méthode de greffage sur*» à partir de solution. En solution, le comportement des brosses est différent; l'épaisseur des brosses du PAA correspond à trois fois la valeur à sec. Par contre, l'épaisseur des brosses du bloc PANa augmente presque deux fois la valeur à sec. La réponse des brosses de PAA et de PANa à la variation de la force ionique est significativement différente. Les résultats rapportés (analyses faites par ellipsométrie⁹ et par SFA²) montrent que les chaînes de PAA sont sensibles aux variations de la force ionique et du pH.

Le comportement des chaînes de PANa «*méthode de greffage sur*» et celles de PAA «*méthode de greffage à partir de*» montrent des effets semblables en présence de sel. Lorsque le greffage du PS-b-PANa s'effectue en présence de sel ajouté, les chaînes démontrent une épaisseur plus élevée que celle de couches greffées en absence de sel. Dans le cas des chaînes du PAA, l'épaisseur est plus élevée lorsque les chaînes sont exposées aux solutions tampon avec NaCl. En effet, des études ont montré que la présence de sel, comme le NaCl, dans la solution de greffage peut avoir un effet sur l'organisation des chaînes.^{10,11}

La caractérisation des forces d'interaction entre deux couches des copolymères greffées a été faite en utilisant l'appareil de mesure de forces de surface, le SFA. La technique SFA a permis

d'identifier les forces d'interaction présentes dans le système et la distance à laquelle ces forces sont présentes. Les changements dans la densité de greffage, sous variations de la force ionique ou sous fortes compressions rapportés les pour polymères physisorbés³ ne sont pas observés pour les copolymères PS₃₃-b-PANa₁₅₉ et PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆. Les profils de forces d'interaction en fonction de la distance de séparation pour les copolymères PS₃₃-b-PANa₁₅₉ et PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ ne présentent pas des variations significatives entre les profils mesurés en compression et en décompression, la densité du greffage reste constante. Les forces d'interaction observées pour les deux masses molaires du copolymère PS-b-PANa (PS₃₃-b-PANa₁₅₉ et PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆) sont nettement répulsives à l'approche et à la séparation, résultant de la présence des charges sur les brosses. La présence d'ions Na⁺ provenant des chaînes de PANa, a été confirmée par l'analyse d'absorption atomique. La portée des forces d'interaction entre les brosses de PANa, pour le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆, semble diminuer pour une concentration de 100 mM en NaCl. Une variabilité importante observée à la surface des échantillons empêche évaluer clairement l'effet du sel. La rugosité des surfaces recouvertes par le copolymère PS-b-PANa est plus élevée que celle rapporté dans la littérature pour les surfaces modifiées avec le copolymère PS-b-PAA en utilisant la «*méthode de greffage à partir de*»² et la «*méthode de greffage sur*»⁹. Les différences au niveau de la rugosité à la surface suggèrent que le possible effet de la force ionique sur les des substrats recouverts par les chaînes de PANa est dissimulé par cette variabilité à la surface.

La stabilité du greffage du copolymère PS-b-PANa et du copolymère PS-b-PAA dans différentes solutions aqueuses a été évaluée. La comparaison de la topographie des surfaces et de l'épaisseur de la couche avant et après l'exposition aux différentes solutions en sel, ont permis de confirmer la stabilité du greffage.

Le frottement entre substrats recouvertes par le copolymère PS-b-PANa, en fonction de la distance de séparation (force appliquée) a été évalué dans l'eau pour le copolymère de petit masse molaire : PS₃₃-b-PANa₁₅₉. Le frottement entre surfaces modifiées avec le copolymère de masse molaire plus élevée PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆, a été évalué dans l'eau et dans différentes solutions contenant un sel monovalent ou divalent. Les coefficients de frottement mesurés pour le copolymère PS-b-PANa (le deux masses molaires) sont plus élevés par rapport à ceux

rapportés dans la littérature pour les polyélectrolytes chargés, greffés par la «*méthode de greffage sur*» et «*méthode de greffage à partir de*» et avec des charges non écrantées.^{2,12-15} Ces résultats suggèrent une possible interpénétration entre chaînes de PANa. Cependant, les surfaces peuvent supporter des forces de compressions élevées sans variation dans la densité de greffage. Les mesures de forces de frottement entre surfaces recouvertes par le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ faites dans l'eau et pour différentes concentrations en sel ne montrent pas différences significatives. En conclusion, l'effet de la force ionique sur le frottement entre surfaces modifiés par le copolymère PS₁₀₄-b-PANa₂₉₉₆ n'a pas pu être convenablement évalué.

Dans le but de mieux comprendre le rôle des charges dans les propriétés de frottement, il reste encore de travail à faire. La combinaison des différents facteurs qui interviennent dans le frottement (rugosité, charge appliquée, vitesse de cisaillement) est particulièrement complexe et une étude qui évalue systématiquement tous ces facteurs de façon indépendante serait nécessaire pour élucider leur rôle. La rugosité produit des variations de l'aire de contact et de la pression effective pendant le cisaillement.¹⁶ La rugosité produit sur le frottement est un point à évaluer. En fonction du temps d'immersion et de la vitesse d'évaporation de la solution de greffage, plusieurs patrons de rugosité peuvent être obtenus. Cela pourrait permettre d'envisager des études de frottement en fonction de la rugosité à la surface, pour un même copolymère. Il pourrait aussi être pertinent d'évaluer le rôle de la taille des chaînes sur les propriétés de surface.

De par leur capacité à réduire le frottement sous fortes compressions, les polymères chargés en conformation brosse offrent un moyen de lubrifier des systèmes en milieu aqueux. L'étude de l'effet des propriétés moléculaires des brosses (degré d'ionisation, écrantage des charges, densité de greffage, longueur du polymère) sur leurs propriétés dynamiques reste à élucider et est primordiale pour mieux façonner ces couches lubrifiantes à l'avenir.

5.1 Références

- (1) Liberelle, B.; Banquy, X.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 3280.
- (2) Liberelle, B.; Giasson, S. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 1550.
- (3) Raviv, U.; Giasson, S.; Kampf, N.; Gohy, J.-F.; Jerome, R.; Klein, J. *Nature* **2003**, *425*, 163.
- (4) Qian, L.; Charlot, M.; Perez, E.; Luengo, G.; Potter, A.; Cazeneuve, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 18608.
- (5) Li, F.; Balastre, M.; Schorr, P.; Argillier, J. F.; Yang, J.; Mays, J. W.; Tirrell, M. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22*, 4084.
- (6) Abraham, T.; Giasson, S.; Gohy, J. F.; Jérôme, R. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2000**, *16*, 4286.
- (7) Plunkett, M. A.; Feiler, A.; Rutland, M. W. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, *19*, 4180.
- (8) Borozenko, O.; Ou, C.; Skene, W. G.; Giasson, S. *Polym. Chem.* **2013**.
- (9) Borozenko, O.; Machado, V.; Skene, W. G.; Giasson, S. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 5740.
- (10) Amiel, C.; Sikka, M.; Schneider, J. W.; Tsao, Y.-H.; Tirrell, M.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3125.
- (11) Zhang, Y.; Tirrell, M.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7299.
- (12) Raviv, U.; Tadmor, R.; Klein, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8125.
- (13) Eguiluz, R.; Schur, R.; Gourdon, D. In *Biopolymers*, p 257.
- (14) Nordgren, N.; Rutland, M. W. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2984.
- (15) Goujon, F.; Ghoufi, A.; Malfreyt, P.; Tildesley, D. J. *Soft Matter* **2012**, *8*, 4635.
- (16) Drummond, C.; Richetti, P.